

МИНИСТЕРСТВО МЕТАЛЛУРГИИ СССР
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ГРАФИТА

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

Сборник научных трудов НИИ графита

МОСКВА 1991

В сборник включены статьи по исследованию сырья и технологических процессов изготовления композиционных материалов на основе углерода. Приведены результаты исследований всех технологических стадий производства материалов: размалываемости коксов, пресования и формирования плотности, усадки кокса при термообработке. Даны рекомендации по применению расчетного анализа технологических операций. Определены закономерности формирования физико-химических свойств как сырьевых материалов-коксов, пеков, углеродных волокон и тканей, так и готовой продукции с использованием экспрессных методов исследования.

Редакционная коллегия: Костиков В.И. (гл.редактор), Авдеевко М.А. (зам.гл.редактора), Каверов А.Т., Котосонов А.С., Кутейников А.Ф., Нагорный В.Г., Шипков Н.Н., Шуршаков А.Н., Шепилов И.П., Гармата Е.А. (секретарь редколлегии).

Введение

Современные композиты находят все большее применение в различных областях новой перспективной техники. В настоящее время в мировой промышленности широко используют армированные различными углеродными волокнами композиты с матрицами из углерода, эпоксидных и других смол и металлов.

Уникальные физико-механические свойства, в частности высокая прочность, исключительная термическая стойкость и стойкость в агрессивных средах, хорошие антифрикционные свойства, позволяют успешно применять композиты на основе углерода в различных отраслях народного хозяйства: от производства спортивного инвентаря до автомобилестроения и авиационной промышленности.

Представленные в сборнике материалы исследований дают возможность изучить влияние сырья на качество готовых композитов, установить зависимость их эксплуатационных характеристик от структурных параметров, помогут решить задачи по оптимизации существующих и разработке новых технологических процессов получения композитов.

СЫРЬЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 661.66.2:668:539.4

С.А.Ситников, И.П.Шепилов

ВЗАИМОСВЯЗЬ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ И ПЛОТНОСТИ ПРИ ФОРМОВАНИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРЕСС-МАСС

Для описания зависимости относительной плотности сформованного порошка от давления прессования используют различные уравнения. Авторы работы [1], обобщая исследования по прессованию порошков, сделали вывод об определении уплотнения порошка совокупностью процессов, которые существенно различаются поведением

и влиянием отдельных фаз сжимаемой системы. Рассматривая такую систему как твердый упруго-идеально пластичный материал с учетом трех фаз нагружения: упругой, упруго-пластической и полностью пластической [2], авторы работы [3], составили уравнение

$$P = D G_{max} \left(\frac{D_0 V_0}{DV} - 1 \right), \quad (I)$$

где P — удельное давление прессования;

D — относительная плотность прессуемого материала;

G_{max} — объемный модуль упругости компактного материала;

D_0 — относительная косвенная плотность;

V_0 — исходный объем материала;

V — значение объема прессуемого материала.

Однако использование этого уравнения применительно к углеродсодержащим пресс-массам показало неудовлетворительную сходимость экспериментальных и расчетных значений.

Представим уравнение (I) в более общем виде

$$P = H_P F_P, \quad (2)$$

где H_P — функция объемного модуля упругости прессуемого материала от плотности;

F_P — функция относительного изменения объема прессуемого материала от плотности.

Очевидно, что подобный подход к интерпретации зависимости давления прессования от плотности материала осуществим только в случае модели сплошного твердого тела. Плотность прессуемой системы, начиная с которой ее можно рассматривать как сплошное твердое тело, обозначим ρ_0 . Начало этой фазы нагружения характеризуется проявлением упругого последействия

$$\gamma = \frac{V - V_0}{V_0}$$

С помощью относительного объемного упругого последействия можно выделить и последующие фазы нагружения. Исходя из этого положения, целесообразно уравнение удельного давления прессования (2) представить в следующем виде

$$P = H_P \gamma_P, \quad (3)$$

где γ_P — функция относительного упругого последействия материала от плотности.

Объемный модуль упругости прессуемого материала зависит от связанности частичек, которая характеризуется показателем связанности K . Предположим, что эта зависимость описывается уравнением

$$G = A e^{\chi_P B K}, \quad (4)$$

где A и B — постоянные, а изменение показателя связанности с увеличением плотности прессуемого материала пропорционально его текущему значению

$$\frac{dK}{d\rho} = mK,$$

где $m = \text{const} > 0$.

Причем такой закон изменения показателя связанности справедлив для $\rho > \rho_0$. Решение дифференциального уравнения дает

$$K = C \exp m(\rho - \rho_0). \quad (5)$$

Зависимость объемного модуля упругости от плотности прессуемого материала, основываясь на уравнениях (4) и (5), можно представить в виде

$$G = A \exp B C \exp m(\rho - \rho_0), \quad (6)$$

где C — постоянная.

Функция относительного объемного упругого последствия от плотности с учетом уравнений (3) и (6) принимает вид

$$\gamma = \rho_p \delta \exp [-B C \exp m(\rho - \rho_0)], \quad (7)$$

где ρ_p — функция удельного давления от плотности материала;
 $\delta = 1/A$.

Разложим в ряд функцию объемного модуля упругости прессуемого материала от плотности, тогда уравнение (7) примет вид

$$\gamma = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \rho_p \left[\frac{\delta}{C \exp m(\rho - \rho_0)} \right]^n \quad (8)$$

Для практических целей, так как ряд быстро сходится, достаточно учитывать первые три члена.

В качестве функции удельного давления прессования от плотности материала можно использовать любое известное уравнение. В то же время для более рационального определения значений коэффициентов, входящих в уравнение упругого последствия, целесообразно представить

$$\rho \approx \rho_0 \sinh m(\rho - \rho_0)$$

и использовать приближение $\exp m(\rho - \rho_0) \approx \cosh m(\rho - \rho_0)$.

Окончательно уравнение, связывающее относительное объемное упругое последствие и плотность, принимает вид

$$\gamma \approx \rho_0 \sinh m(\rho - \rho_0) - \delta_1 \frac{\sinh m(\rho - \rho_0)}{\cosh m(\rho - \rho_0)} + \delta_2 \frac{\sinh m(\rho - \rho_0)}{\cosh^2 m(\rho - \rho_0)}. \quad (9)$$

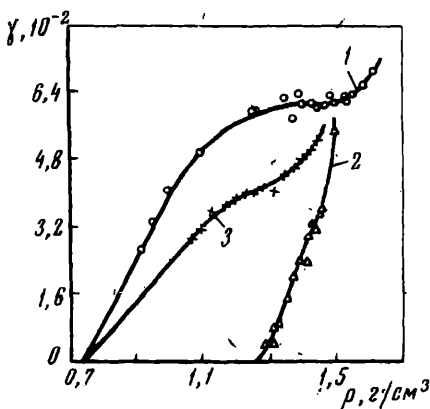
Первый член этого уравнения характеризует влияние нагружения при прессовании на упругое последствие не связанных между собой частичек. Второй член показывает, что образующиеся во вре-

ми формирования связи между отдельными компонентами системы препятствуют упругому последствию. Третий член характеризует влияние на упругое последствие связанных между собой частичек.

Таким образом, на процесс упругого последствия отпрессованного углеродсодержащего материала в основном оказывают влияние два фактора: величина приложенного давления и взаимодействие между связующим и наполнителем в течение прессования. Дальнейший анализ этого уравнения показывает, что прессование углеродсодержащих пресс-масс в интервале значений плотности от ρ_0 до ρ_{max} разделяется на две фазы. Первая фаза нагружения, в интервале значений плотности от ρ_0 до ρ_{max} характеризуется уменьшением приращения упругого последствия за счет увеличения связанности материала. Приближаясь к своему предельному значению, величина связанности материала все меньше влияет на упругое последствие, доминирующим фактором является величина приложенного давления. Вторая фаза нагружения, в интервале значений плотности от ρ_K до ρ_{max} , характеризуется увеличением упругого последствия.

Для проверки этих выводов были приготовлены пресс-массы различного состава. В качестве наполнителей использовали искусственный и естественный графиты, прокаленный и непрокаленный коксы, активированные угли. Фракционный состав наполнителей меняли в широких пределах, причем применяли различные методы размола. Связующее вводили в углеродную шихту как в жидком, так и в твердом состоянии, при этом использовали пеки высоко- и среднетемпературные, фенолформальдегидные смолы. Из каждой партии приготовленной углеродсодержащей пресс-массы формировали не менее 10 образцов диаметром и высотой 20 мм. Прессовали таким образом, чтобы объем пресс-массы в сжатом состоянии V_0 оставался постоянным при различных навесках. В момент достижения этого объема фиксировали величину монометрического давления. Отпрессованные образцы взвешивали и обмеряли после 24 ч выдержки при комнатной температуре. По результатам измерений определяли значения плотности, относительного объемного упругого последствия и удельного давления. Затем, решая систему уравнений, определяли числовые значения m , β_0 , β_1 и β_2 . После этого из условия $\frac{d^2 \rho}{d \rho^2} = 0$ находили значения ρ_K .

Необходимо отметить, что найденные значения ρ_K должны быть очень близки к истинным, так как коэффициент корреляции уравнения (9) с экспериментальными данными для вариантов пресс-масс находился в пределах 0,994–0,998 (рисунки). С помощью



Зависимость относительного объемного упругого последствия от плотности прессованного материала с различным составом пресс-масс, %:

1 - кокс КНПС прокаленный 62, уголь активированный марки БАУ 6, парафин 5, декстрин 6, пек среднетемпературный 21;

2 - графит естественный 15, кокс КНПС 50, парафин 5, декстрин 6, пек средневысокотемпературный 24;

3 - графит искусственный 68, парафин 3, декстрин 4, пек высокотемпературный 25

уравнении (9) можно определить значений плотности спрессованного материала ρ_{max} .

Выше была рассмотрена модель увеличения объемного модуля упругости уплотняемого тела, соотносимого с изменением вязанности материала. Однако увеличение объемного модуля упругости не объясняется действием только одного фактора. При увеличении давления прессования уменьшается пористость и, следовательно, согласно работам [4] [5], объемный модуль упругости - по экспоненциальному закону. С учетом граничного условия при $\rho = \rho_0$, $G = 0$ этот закон должен принять вид

$$G = (\rho - \rho_0) \exp - \varphi \left(1 - \frac{\rho - \rho_0}{\rho_{max} - \rho_0} \right), \quad (10)$$

где φ - коэффициент, учитывающий размер и форму пор.

При прессовании параметр φ изменяется вследствие изменения плотности. Зависимость между плотностью и параметром φ не установлена, поэтому пользоваться уравнением (10) затруднительно. Целесообразно воспользоваться приближенным уравнением, в котором тем не менее выполняются граничные условия (при $\rho = \rho_0$, $G = 0$ и при $\rho = \rho_{max}$, $G = G_{max}$):

$$G = G_{max} \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_{max} - \rho_0} \right)^t \quad (11)$$

Из уравнения (3) следует, что $G = \frac{P_{yg}}{\rho}$, поэтому значения объемного модуля упругости можно найти экспериментально и, используя метод наименьших квадратов, вычислить величины G_{max} и t .

Общее уравнение удельного давления прессования с учетом (3), (8), (9) и (II) принимает вид

$$P = G_{nmax} \left(\frac{\rho_n - \rho_{n0}}{\rho_{nmax} - \rho_{n0}} \right)^t \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n b_n \sin(\rho_n - \rho_{n0}) \left(\frac{1}{\sin(\rho_n - \rho_{n0})} \right)^n$$

С помощью этой зависимости можно, например, в бинарной системе вычислить значения плотности и объемного модуля упругости отдельных компонентов, их соотношение. По уровню взаимодействия между связующим и наполнителем возможно оценить качество приготовленной пресс-массы, а следовательно, ее пригодность к дальнейшей переработке, выбрать оптимальное давление прессования, обеспечивающее максимальную величину взаимодействия между связующим и наполнителем. Именно это взаимодействие, происходящее во время прессования, является одним из основных факторов, влияющих на качество получаемого искусственного графита.

Список литературы

1. Попильский Р.Я., Пиринский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. М.: Металлургия, 1983. 29 с.
2. Bockstiegel G. Modern developments in power metallurgy. Ed. H.N.Hausner. New York // Plenum Press. P. 1-155.
3. Garoll M.M., Kim K.T. // Powder Met. 1984. Vol. 27. N 3. P. 159.
4. Салганик Р.Л. // ХТТ. 1973. № 4. С. 149-158.
5. Ваванин А.С., Салганик Р.Л. // ХТТ. 1975. № 3. С. 65-67.

УДК 665.521.9

В.С.Островский, Л.З.Синельников, Э.Ю.Лукина, А.А.Рощина

ИЗУЧЕНИЕ УСАДКИ НЕФТЯНОГО ПИРОЛИЗНОГО КОКСА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

При получении искусственных графитов в качестве наполнителя используется как прокаленный, так и непрокаленный нефтяной пиролизный кокс (КНПС). Одним из важных технологических свойств кокса является изменение объема при термообработке, которое определяется особенностями его структуры. Усадкой в области температур

графитации ($1800-2400^{\circ}\text{C}$) обладают коксы с изотропной структурой, коксы же с анизотропной структурой заметно расширяются [1].

При термообработке кокса, полученного при $520-550^{\circ}\text{C}$, можно выделить три области изменения его объема: расширение до 550°C , усадку в области $540-1500^{\circ}\text{C}$, особенно резкую при $700-800^{\circ}\text{C}$, расширение при $1500-2400^{\circ}\text{C}$, тем большее, чем более анизотропна структура.

Расширение в области графитации является одной из причин того, что в графитах на основе коксов с анизотропной структурой не удается реализовать прочность, соответствующую таковой для графитов на основе коксов с изотропной структурой. В таблице приведено изменение средних значений плотности и прочности на сжатие для графита в зависимости от содержания нефтяного электродного кокса с анизотропной структурой в общем балансе наполнителя (остальное кокс КНПС).

Изменение средних значений плотности и прочности на сжатие

Содержание нефтяного электродного кокса, %	Плотность, г/см ³	Прочность на сжатие, МПа
0	1,37	29,2
29	1,65	26,8
71	1,64	24,5

Из представленных данных видно, что с повышением содержания электродного кокса, расширяющегося при графитации, плотность и прочность графита снижаются.

Усадка оказывает значительное влияние на формирование плотности и прочности графитов, в которых в качестве наполнителя используют непрокаленный кокс, особенно на изменение объема при обжиге, тогда как для графитов на основе прокаленного кокса — только в области графитации.

Для определения изменения объема кокса при графитации как величины, наиболее характерной для прокаленного кокса, используется метод определения изменения объема на образцах в виде кубиков с размером грани 25 мм (по 15 образцов на точку) после нагрева от 1300 до 2400°C , который можно применить и для определения усадки до 1300°C [1].

В связи с экспериментальными трудностями определения усадок при графитации с точки зрения реализации высоких температур и длительности опыта рассмотрена возможность характеризовать качество кокса по изменению объема после термообработки до 1300°C . Изучена взаимосвязь изменения объема кокса КНПС и коксопековой композиции на его основе при термообработке и сопоставлены эти изменения во всем диапазоне температур и в отдельных интервалах.

Работа проведена на 40 пробах кокса КНПС, отобранных в течение длительного периода времени. При этом отбирали разные по структуре образцы кокса пропорционально их содержанию в кубе, в том числе и образцы кокса, непосредственно прилегающие к днищу и стенкам куба, а также к границе с парогазовой средой и имеющие иное макростроение, чем остальная масса кокса. Образцы кокса характеризуются следующими параметрами распределения усадок:

$$\begin{array}{lll} \Delta V_1 = 24,2\%; & S_1 = 1,42\%; & \gamma_1 = 5,9\%; \\ \Delta V_2 = 1,45\%; & S_2 = 0,78\%; & \gamma_2 = 53,5\%; \\ \Delta V = 25,7\%; & S_3 = 1,97\%; & \gamma_3 = 7,7\%, \end{array}$$

где ΔV_1 — изменение объема при обжиге (1300°C);

ΔV_2 — изменение объема при графитации ($1300-2400^{\circ}\text{C}$);

ΔV — суммарное изменение объема во всем диапазоне термообработки;

S_1, S_2, S_3 и $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — среднеквадратичные ошибки и коэффициенты вариации при обжиге графитации и во всем диапазоне термообработки соответственно.

Определение коэффициентов корреляции для пар сравнения ΔV_1 — ΔV_2 ; ΔV_1 — ΔV и ΔV_2 — ΔV равных 0,50; 0,93 и 0,79 соответственно, показало, что изменение объема кокса при обжиге не коррелирует с таковым при графитации. Наиболее сильная связь наблюдается между суммарной усадкой и усадкой при обжиге (рис. 1). Эти зависимости могут быть описаны следующими выражениями:

$$\Delta V_2 = -7,15 + 0,34 \Delta V \quad \Delta V_1 = 7,15 + 0,55 \Delta V$$

Определение коэффициентов парной корреляции проведено для всех образцов, независимо от места их отбора из куба.

Гистограммы распределения усадок в области температур $20-2400^{\circ}\text{C}$ и $20-1300^{\circ}\text{C}$ показывают, что изменения объема при обжиге имеют более узкий интервал значений, чем при суммарной усадке, так как в большей степени характеризуют физико-химические процессы в материале и в меньшей степени зависят от текстуры (рис. 2).

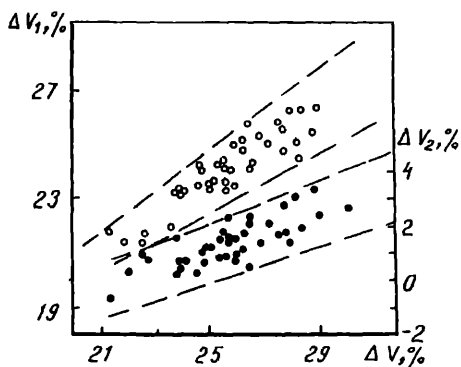


Рис.1. Зависимость усадки кокса КНПС от суммарной усадки:
 ○ - при обжиге;
 ● - при графитации;
 --- области скопления точек

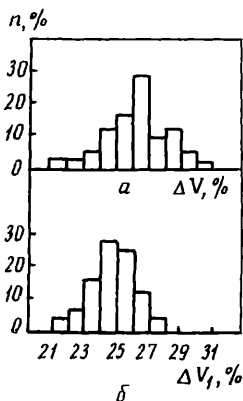


Рис.2. Гистограммы изменения объема кокса:
 а - при суммарной усадке;
 б - при обжиге

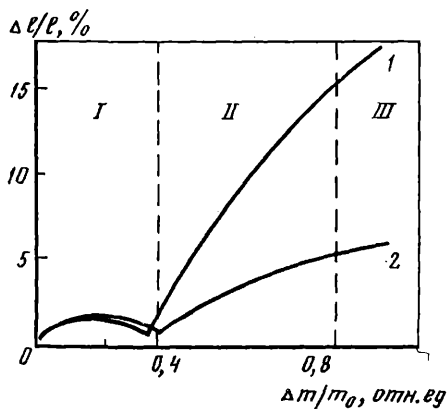


Рис.3. Изменение линейной усадки графита от относительной потери массы:
 I - на основе непрокаленного кокса; 2 - на основе прокаленного кокса

Разброс значений усадки отдельных образцов внутри одной партии может быть значительным. Это объясняется тем, что партия, как правило, формируется на основе кокса из ~~нескольких~~ кубов, который различается по свойствам, а также различием в свойствах кокса, находящегося в разных местах куба. Для определения усадок, видимо, следует использовать кокс только средней части (без "корки"), что позволит устранить случайные выбросы, так как корка, то есть часть кокса, непосредственно прилегающая к днищу и стенкам куба и имеющая иное макростроение, чем остальная масса кокса, составляет незначительную часть по сравнению с остальной массой кокса.

Таким образом, можно считать, что изменения объема при обжиге и графитации являются самостоятельными показателями качества кокса. Поскольку усадка при обжиге значительно (на порядок) выше, чем при графитации, и более однородна, то для графитов на основе непрокаленного кокса усадка при обжиге является более представительным показателем для оценки качества кокса, чем изменение объема при графитации. Для термообработки образцов в этом случае можно применить стандартную аппаратуру, используемую при определении действительной плотности по ГОСТ 2398-78.

Изменение объема в мелкозернистых композициях можно представить как изменение наполнителя и связующего. У графита на основе прокаленного кокса на стадии обжига (до 1300°C) кокс слегка расширяется. Усадка в начале этой стадии происходит в результате перераспределения пека в композиции (при переходе его в жидкое состояние) между зернами наполнителя под влиянием сил капиллярного смачивания, а затем путем появления кокса из пека, образующего мостики между зернами.

В начальный период испарения низкомолекулярных соединений пека (до 350°C), а затем его разложение (до 500°C) препятствуют усадке и направлены против сил капиллярного смачивания, что может приводить к некоторому расширению ($350-500^{\circ}\text{C}$). После завершения разложения пека усадка кокса-связующего обеспечивает усадку композиции в целом. Выше 1300°C усадка кокса-связующего происходит совместно с усадкой кокса-наполнителя. Выделяющиеся на этой стадии летучие не должны оказывать существенного влияния на усадку вследствие их удаления по порам, образовавшимся в коксе связующего.

Для композиции на основе непрокаленного кокса наполнитель расширяется до $500-550^{\circ}\text{C}$, при этом поведение пека аналогично его

поведению в композиции на основе прокаленного кокса. Выше 500°C кокс-наполнитель имеет усадку совместно с коксом, образовавшимся из пека, что должно обеспечивать значительно более высокие усадки линейных композиций на основе непрокаленного кокса.

Сопоставим изложенное выше с экспериментальной зависимостью линейной усадки образцов мелкозернистых графитов при термообработке от потери массы [2]. Усадку определяли в фиксированных температурных точках. Для возможности сравнения композиций на основе прокаленного и непрокаленного коксов, содержащих разное количество связующего, потерю массы Δm представим в долях от максимальной потери массы m_0 (рис. 3).

На рис. 3 видно, что резкое увеличение усадки с возрастанием потери массы в мелкозернистых графитах наблюдается после завершения периода, где значительным потерям массы соответствуют малые усадки, так как они осуществляются за счет изменений пека. Начало резкой усадки соответствует потере массы 0,33–0,36 отн.ед. Учитывая усадки кокса и твердого остатка из пека, можно оценить вклад наполнителя и связующего в общую усадку композиции.

При термообработке композиций кокс-пек можно выделить три стадии, °C: I – 20–500; II – 500–1100; III – свыше 1100 (см. рис. 3). На первой стадии основную роль играют изменения в пеке, коренным образом меняющие его структуру и свойства. На второй стадии происходит основная усадка, причем ее абсолютная величина, складывающаяся из усадки наполнителя и кокса-связующего, больше для композиции на основе непрокаленного кокса. Если условно отнести усадку в композиции на основе прокаленного кокса только за счет связующего, то разница в усадке композиции на непрокаленном и прокаленном коксах при данной температуре даст условный вклад наполнителя в общую усадку композиции. Как видно из рис. 3, этот вклад составляет более 50%. Третья стадия характеризуется малыми усадками, соответствующими усадкам наполнителя и кокса связующего в этом температурном интервале.

Список литературы

1. Аверина М.В., Лукина Э.Ю. Конструкционные материалы на основе углерода // Науч. тр./НИИГрафит. 1983. № 17. С. 19–23.
2. Островский В.С. // Химия тв. топлива. 1979. 6. С. 118–123.

А.И.Лутков, Э.В.Калинин

ОСОБЕННОСТИ ОБЖИГА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ ИЗДЕЛИЙ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕЧАХ

Обжиг углеродных материалов в электрических печах по сравнению с обжигом в газовых печах позволяет отказаться от применения пересыпочных материалов, сократить продолжительность процесса обжига и обеспечить в рабочем объеме необходимую газовую среду. Однако при обжиге в электрических печах наблюдается прямое воздействие излучения от нагревателей на изделия. В случае, если изделие расположено достаточно близко к нагревательным элементам и толщина его мала, то в нем возникают местные температурные перепады, приводящие к появлению внутренних напряжений и трещин на его поверхности. Использование экранов из аналогичных изделий достаточной толщины и большего диаметра, чем у изделия, дало возможность исключить возникновение дефектов. Однако при этом в два раза уменьшилась производительность печи, так как пришлось отказаться от установки конических изделий одно в одно при наличии экранов большого диаметра (рисунок).

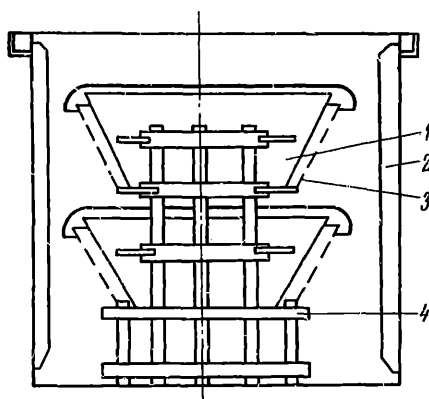


Схема установки изделий в печи при использовании экранов большого диаметра:

1 - изделие; 2 - ребра жесткости;
3 - тканевый экран; 4 - подставка

При новом способе загрузки конических изделий увеличилась трудоемкость операции сборки-разборки их комплекта, участились случаи механического повреждения поверхности карбонизованных изделий при разборке комплекта после карбонизации.

Для устранения перечисленных недостатков опробовали процесс карбонизации и последующего пироуплотнения крупногабаритных тонкостенных изделий в ретортных печах с тканевым экраном. С этой целью провели три экспериментальных процесса карбонизации с тканевым экраном, состоящим из четырех слоев ткани ТТН-2, на внутренней боковой поверхности реторты.

Характеристики изделий, карбонизованных с тканевым экраном, приведены в табл. I. Физико-механические характеристики этих же изделий после пироуплотнения и требования к материалу приведены в табл. 2.

Таблица I

Характеристики карбонизованных изделий

Номер изделия	Плотность, г/см ³	Пористость, %
1	1,16	30,9
2	1,15	32,1
3	1,15	31,8
4	1,14	32,8
5	1,16	32,3
6	1,14	33,0

Таблица 2

Характеристики пироуплотненных изделий

Номер изделия	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Прочность, МПа		Содержание пироуглерода %
			на сдвиг	на изгиб	
1	1,43	12,0	7,19	59,3	21,6
2	1,44	11,5	6,91	64,1	20,2
3	1,45	10,3	7,82	65,8	23,5
4	1,46	9,0	8,34	83,6	20,9
5	1,47	7,8	9,21	90,6	23,3
6	1,47	7,4	8,80	86,8	21,4
Требования к материалу					
	1,43	12	60	500	14

Полученные физико-механические характеристики соответствовали требованиям, предъявляемым к материалу.

Таким образом, использование тканевого экрана при проведении процесса карбонизации тонкостенных углепластиковых изделий позволяет увеличить производительность ретортных печей, уменьшить трудоемкость сборки-разборки загрузки, снизить вероятность механических повреждений, не ухудшая физико-механических характеристик карбонизованных и пироуплотненных изделий.

УДК 661.66+662.74

Б.К.Трусов, Л.А.Семеренкова, В.А.Филимонов

РАЗМАЛЫВАЕМОСТЬ КОКСОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Размалываемость сырьевых материалов, используемых для производства конструкционного графита и графитовых электродов, является важной характеристикой, необходимой для выбора размольного оборудования, режимов его работы, а также для оценки возможности изменения качества этих материалов.

Существует несколько способов определения размалываемости материалов: на лабораторной барабанной мельнице, путем разрушения однократным или многократным ударами, в частности путем разрушения дробящими телами при их свободном падении с постоянной высоты.

Для оценки размалываемости каменноугольных коксов применяется метод К.И.Сыскова, заключающийся в дроблении кусков кокса размером 9-13 мм многократными ударами груза, падающего с постоянной высоты.

Авторами разработан экспрессный метод определения размалываемости сырьевых углеродных материалов, отличающийся от метода К.И.Сыскова однократным ударом, меньшими количеством загружаемого материала и размером исходных частиц, а также возможностью приложения переменной работы.

Размалываемость материалов оценивалась коэффициентом размалываемости (y), определяемым как отношение величин затраченной работы на измельчение до заданного гранулометрического состава испытуемого материала и эталонного.

В качестве исследуемых материалов были взяты непрокаленный

и прокаленный при $1300 \pm 50^\circ\text{C}$ нефтяной кокс марки КНПС (ГОСТ 22898-78), литейный кокс (ГОСТ 11255-75) и пековый кокс (ГОСТ 3213-78). Пековый кокс, обладающий меньшим разбросом физико-механических свойств, приняли за эталон.

Лабораторный прибор для определения размалываемости состоит из ступки 1 с надетой на нее направляющей трубой 2 и перемещающегося внутри трубы стержня 3 с линейной 4 для определения высоты падения. Стержень поднимается с помощью блока 5 и троса 6. Ступка закреплена на опорной плите 7 (рис. 1).

Для проведения исследований отбирали куски коксов размером 5-7 мм. Взвешивали навеску в количестве $2 \pm 0,01$ г, засыпали ее в ступку прибора и разрушали стержнем, падающим с высоты 100 и 200 мм. Масса стержня составляла 6,0; 8,45; 10,07 кг.

Для достоверной оценки размалываемости разрушению подвергали по 25 проб каждого материала при всех заданных условиях определения. Потери работы на нагрев и деформацию рабочих элементов прибора принимали за постоянную величину и в расчете не учитывали.

После разрушения каждой навески проводили их рассев в течение 10-мин на наборе сит с размером ячеек 5,0; 3,0; 2,0; 1,0; 0,8; 0,5; 0,3; 0,1 мм. По массе получаемых фракций рассчитывали средний размер частиц (d_{cp}) каждой разрушенной пробы. На основе полученных данных в полулогарифмических координатах построили графики, которые показали линейную зависимость среднего размера частиц измельченного материала от работы, затраченной стержнем на его разрушение (рис. 2). Эта зависимость описывается эмпирическим уравнением

$$\lg d_{cp} = \lg d_y - KA,$$

где d_y — условный средний размер частиц при идентичных режимах разрушения;

K — коэффициент, характеризующий интенсивность использования затраченной на разрушение работы;

A — работа, затраченная на разрушение.

Значения $\lg d_y$ и K определяли методом наименьших квадратов, а средний размер частиц измельченного продукта приняли равным 1,5 мм. Исходя из этих данных по эмпирическому уравнению рассчитали величины работы, необходимой на разрушение исследуемых коксов, и коэффициенты размалываемости этих коксов (таблица).

Для проверки достоверности результатов взяли пробы от новых партий исследуемых коксов и подвергли измельчению при рассчитанных для них величинах работы, что должно было обеспечить средний

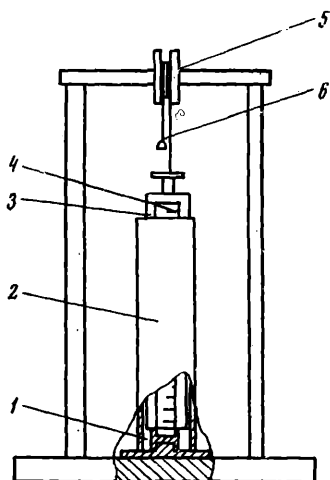


Рис.1. Прибор для определения размалываемости материалов

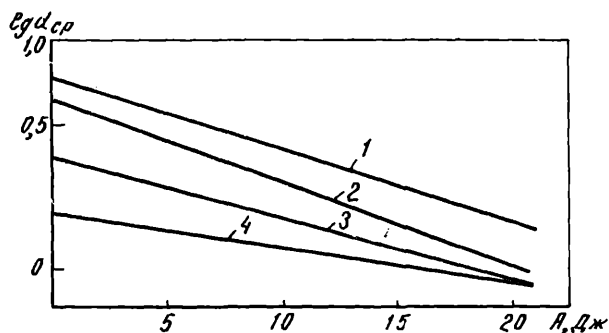


Рис.2. Зависимость среднего размера частиц измельченного материала от работы, затраченной на его измельчение:

1 - прокаленный кокс КНПС; 2 - литейный кокс;
3 - непрокаленный кокс КНПС; 4 - пековый кокс

размер частиц 1,5 мм. Установлено, что погрешность расчетных данных по сравнению с экспериментальными не превышает 7%. Это свидетельствует о том, что предложенный экспрессный метод определения

коэффициента размалываемости сырьевых углеродных материалов позволяет получать достоверные данные. Метод может быть применен для оценки размалываемости других материалов.

Величина работы и коэффициента размалываемости коксов

Кокс	Δy , мм	K, 10^{-3}	A, Дж	y
Пековый	4,94	2,6	20	1,00
Литейный	4,06	3,1	14	0,70
Нефтяной:				
прокаленный	2,55	2,1	11	0,55
непрокаленный	1,64	1,2	3,3	0,16

УДК 661.66.25

В.В.Кулаков, А.Ю.Орлов, Е.Н.Пономарева

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НАЧАЛА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

Свойства материалов, получаемых на основе уголеродных наполнителей и пековых связующих, в значительной мере определяются характером и степенью взаимодействия этих компонентов. Однако методы количественной оценки межфазного взаимодействия разработаны слабо. В качестве одного из таких методов можно рассматривать определение спекаемости композиции. Количественной характеристикой в этом случае является критерий спекаемости (ΔK), представляющий собой приrost выхода кокса из пека в присутствии наполнителя (K_I) по отношению к выходу кокса из пека без него (K_0) [1]

$$\Delta K = [(K_I - K_0) / K_0] \cdot 100\%. \quad (I)$$

Этот критерий отражает совокупность процессов, протекающих в материале в температурном интервале карбонизации.

Вместе с тем известно, что взаимодействие пека и углеродного наполнителя начинается уже на ранних стадиях технологического процесса с момента размягчения связующего и заключается в смачивании и пропитке наполнителя пеком, а также в его адсорбционном взаимодействии с компонентами пека. Разработка метода оценки интенсивности этого низкотемпературного межфазного взаимодействия является целью данной работы.

В качестве связующего в исследовании использовали среднетемпературный каменноугольный пек марки А (ГОСТ 10200-83), а в качестве углеродных наполнителей — материалы, характеризующиеся различной степенью совершенства кристаллической структуры: псевдомонокристалл графита (ПМК), печную масляную сажу марки ПМ-15, углеродное волокно марки ВПР-19С на основе полиакрилонитрида и углеродную ткань марки ТГН-2М на основе вискозы производства Московского (МЭЗ) и Днепровского (ДЭЗ) электродных заводов. Для определения адсорбционной способности применяли метод фотометрирования толуольного раствора пека [2]. Удельную поверхность измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. I).

Таблица I

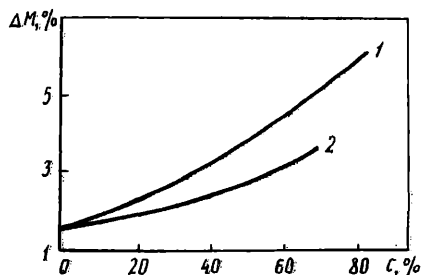
Свойства углеродных наполнителей

Наполнитель	Удельная поверхность, м ² /г	Адсорбционная способность, мг/г
Сажа ПМ-15	15,0	0,6
ПМК	0,5	0,2
Волокно ВПР-19С	1,5	5,3
Ткань ТГН-2М:		
производства Московского электродного завода	1,0	4,4
производства Днепровского электродного завода	1,0	2,5

В основу разработки предлагаемого метода положен обнаруженный авторами эффект влияния наполнителя на интенсивность термодеструкции пека при температурах начала выделения летучих (200-250°C). Установлено, что в присутствии углеродных наполнителей (в частности, сажи и ПМК) выход летучих из среднетемпературного каменноугольного пека в этом интервале температур существенно возрастает, причем при содержании наполнителя (С), превышающем 40% (по массе), зависимость приближается к прямолинейной (рисунок). Следовательно, количественным критерием интенсивности межфазного взаимодействия (ΔМ) может служить величина относительного увеличения потери массы пека при термообработке его в смеси с углеродным наполнителем, рассчитываемая по формуле

$$\Delta M = [(M_I - M_0) / M_0] \cdot 100\%, \quad (2),$$

где M_I , M_0 — изменение массы пека при термообработке с наполнителем и без него.



Зависимость изменения массы пека от содержания наполнителя в композиции при изотермической выдержке в течение 2 ч при 220°C:
1 - ПМК; 2 - сажа ПМ-15

Содержание наполнителя в смеси должно превышать 40% (по массе), так как прямолинейный характер зависимости $\Delta M = f(C)$ в этом интервале концентраций позволяет пересчитывать изменения массы пека на единицу массы наполнителя.

Величину ΔM определяли следующим образом. Углеродные волокна и ткани предварительно измельчали на отрезки длиной 2-3 мм. Навески наполнителя и пека, взятые в соотношении 1,5:1,0, заливали определенным объемом дистиллированной воды, перемешивали вручную в течение 10 мин, затем переносили в фарфоровые тигли и высушивали на воздухе при $85 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянной массы в течение 8-10 ч. Подготовленные таким образом композиции помещали для термообработки в сушильный шкаф и выдерживали при $200 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 4 ч в атмосфере аргона, предотвращающей окисление пека. Тигли охлаждали до комнатной температуры, взвешивали и рассчитывали M по формуле (2). Как видно из табл. 2, степень термодеструкции пека в композиции зависит от природы вводимого наполнителя и характера его обработки, то есть определяется свойствами поверхности наполнителя. Полученные результаты могут объясняться избирательностью взаимодействия фракций каменноугольного пека с поверхностью наполнителя [3].

Известно, что каменноугольный пек характеризуется наличием большого числа парамагнитных центров, которые могут образовывать физические и химические связи с поверхностью наполнителя, причем концентрация этих центров по мере перехода от \mathcal{T} -фракции к \mathcal{L} -фракции повышается от $0,2 \cdot 10^{17}$ до $4,2 \cdot 10^{17}$ [4]. Естественно предположить, что адсорбироваться на поверхности наполнителя будут в первую очередь наиболее высокомолекулярные и реакционно-способные соединения, входящие в состав \mathcal{L} -фракции. Избирательная адсорбция приводит к нарушению равновесия коллоидной структу-

Таблица 2

Влияние углеродных наполнителей на изменение массы пека в результате термообработки при 200°C и на выход кокса при карбонизации

Состав композиции	Изменение массы пека, %	ΔM , %	Выход кокса, %	ΔK , %
Пек без наполнителя	2,0		40,6	
Пек + сажа ПМ-15	4,6	130	39,1	20,9
Пек + ПМК	3,1	55	46,2	13,9
Пек + волокно ВПР-19С	5,7	185	68,4	68,5
Пек + ткань ТГН-2М (МЭЗ)	5,8	190	65,4	61,5
Пек + ткань ТГК-2М (ДЭЗ)	5,1	155	65,5	61,3
То же после электрохимической обработки в растворе H_3PO_4 в течение, мин:				
15 мин	5,3	165	66,0	62,6
16 мин	5,5	175	65,4	61,5

ры пека, и соединения, входящие в состав γ - фракции, как наиболее легколетучие, будут частично удаляться из объема расплава пека. Углеродные наполнители, отличающиеся более высокой поверхностной энергией (углеродные волокна и ткани), обладают большей адсорбционной способностью и, следовательно, оказывают более сильное влияние на скорость испарения легких компонентов пека. Электрохимическая обработка углеродной ткани, увеличивающая содержание кислотных групп на поверхности волокон и уровень их поверхностной энергии, приводит к усилению влияния наполнителя на скорость выделения летучих из пека (см. табл. 2).

С целью сопоставления с предлагаемым критерием межфазного взаимодействия по формуле (1) определяли критерий спекаемости (ΔK) для исследуемых образцов после их 4-часовой термообработки при 200°C (см. табл. 2). Как и ожидалось, выход кокса из пека в присутствии углеродных наполнителей значительно возрос. Имеется определенная корреляция между величинами ΔM и ΔK чем сильнее наполнитель воздействует на процесс термодеструкции пека, тем больше повышается выход кокса при карбонизации композиции. Это подтверждает правомерность использования величины ΔM в качестве критерия интенсивности низкотемпературного взаимодействия

среднетемпературного каменноугольного пека с углеродными наполнителями. Эта величина может служить также характеристикой поверхностных свойств различных углеродных наполнителей по отношению к пеку, которую следует учитывать при разработке новых пеко-волоконистых материалов.

Список литературы

1. Лапина Н.А., Островский В.С., Стариченко Н.С. // Химия. тв. топлива. 1978. № 3. С.129-134.
2. Юркевич Я., Росинский С. Углекимия. М.: Металлургия. 1973. 360 с.
3. Кулаков В.В., Непрошин Е.И., Соккер А.Г. и др. Структура и свойства углеродных материалов // Науч.тр. / НИИГрафит. 1987. С. 37-43.
4. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия. 1981. 208 с.

УДК 668.7+539.1

Е.Н.Кожуева, Н.Ю.Бейлина, Н.Н.Шипков

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕКОВ ДЛЯ ПРОПИТКИ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ РЕАКТОРНОЙ ТЕХНИКИ

В технологии углеродных материалов для повышения плотности заготовок применяют пропитку каменноугольным пеком марки А (ГОСТ 10200-83) с содержанием \mathcal{L}_1 -фракции не более 7%. Известно, что за рубежом для пропитки используют пеки с низким (до 3%) содержанием этой фракции. В настоящее время задача получения графитов с улучшенными свойствами должна решаться путем расширения сырьевой базы - разработки пропиточных пеков из каменноугольного и нефтяного сырья.

Ранее^х были изучены и опробованы для пропитки материалов опытный низкопиролизный каменноугольный пек Череповецкого металлургического комбината (ЧерМК), каменноугольный пек из сырья, очищенного от \mathcal{L}_1 -фракции, в сравнении с каменноугольным пеком марки А Магнитогорского металлургического комбината (ММК) и японским, предположительно нефтяным, пеком. Результаты исследования каменноугольных пеков в процессе однократной пропитки позволили выявить преимущества пека ЧерМК (с содержанием \mathcal{L}_1 -фракции 3,1%).

^х Н.Ю.Бейлина, Е.Н.Кожуева, Н.А.Лапина и др. // Цв. металлы. 1987. № 12. С.49-51.

Исследование опытных образцов нефтяных пеков, полученных из пиролизной смолы этиленового производства с разным содержанием α -фракции (3-18%) при полном отсутствии α_1 -фракции, показало целесообразность использования при пропитке углеродных композиционных материалов (УКМ) нефтяного пека с содержанием α -фракции 18%. Этот пек характеризуется самым высоким содержанием низкомолекулярных соединений (НМС) и высоким выходом коксового остатка, что, по-видимому, даст возможность получать высокие привесы при пропитке и обжиге и высокие плотность и прочность графитов.

Изучали возможность использования опытных пеков разной природы при многократной пропитке материалов для реакторной техники. Лабораторно-технологическое опробование проводили в автоклаве объемом 25 л при температуре пропитки 220°C и давлении 0,5 МПа в течение 3 ч.

Для пропитки использовали образцы среднезернистого материала типа ВПГ размером 80x150 мм и образцы четырехмерно-армированного композита диам. 180 мм и высотой 100 мм. В качестве пеков-импрегнатов брали низкопиролизный каменноугольный пек 2 ЧерМК после многократного применения с содержанием α -фракции 3,8%, опытный нефтяной пек 3 с содержанием α -фракции 18% и каменноугольный пек 4 ММК марки А (табл. I).

Сравнивали свойства материалов, полученных при использовании этих пеков, со свойствами материалов, полученных в результате однократной пропитки пеком I ЧерМК с содержанием α -фракции 3,1% и японским пеком 5.

Из табл. I видно, что пек 3 отличается от каменноугольных пеков I, 2, 4 показателями качества пека: температурой размягчения, вязкостью, краевым углом смачивания и высоким выходом коксового остатка. По содержанию низкомолекулярных соединений (НМС) он уступает пеку I, а по содержанию α -фракции пекам I, 2.

Пек 2 по содержанию α - и α_1 -фракции близок пеку I, но имеет более низкие значения краевого угла смачивания и вязкости и характеризуется низким содержанием НМС (на 35%) и меньшей потерей массы в низкотемпературной области, чем пек I. По сравнению с пеком 4 пеки ЧерМК независимо от многократности их использования при пропитке УКМ обладают более высоким содержанием НМС и высоким коксовым остатком.

Результаты опытно-технологического опробования опытных пеков при пропитке УКМ представлены в табл. 2, из которой следует что образцы, пропитанные пеками I, 2 и 5 имеют близкие по значе-

нию привесы. Образцы, пропитанные пеком 3, 4, уступают по этому показателю образцам 1, 2.

Таблица I

Изменение состава и свойств опытных пеков при пропитке

Характеристики	П е к и				
	1	2	3	4	5
Температура размягчения, °C	72/79	76/85	83/85	67/-	64/-
Содержание летучих, %	62,3/59,5	63,3/61,7	65,3/67	62,4/61,7	69,0/-
α -фракция, %	21,6/28,4	23,9/25,1	18,0/18,3	25,0/28,8	15,7/-
α_1 -фракция, %	3,1/5,9	3,8/4,5	- / -	5,7/6,0	0,3/-
Вязкость, с	113/210	126/-	180/243	133/230	66/-
Краевой угол смачивания, град	36/38	90/80	100/100	37/66	23/30
Отгон при 360°C, %	22,4/18,4	15,8/14,1	22,1/14,8	21,5/17,1	22,4/22,8
Содержание НМС, %	78,4/71,3	45,7/41,8	53,9/44,8	37,7/33,0	75,5/71,1
Выход коксового остатка при 800°C, %	36,4/43,9	39,1/49,8	46,3/43,7	36,0/50,4	30/44,3

Примечания: 1. Вязкость для пеков 1, 4, 5 измерена при 130°C, а для пеков 2, - при 140°C.

2. В числителе приведены состав и свойства пеков до пропитки, в знаменателе - после пропитки.

После обжига наибольшие значения привесов имели образцы, пропитанные пеками 1 и 5. Объемная плотность графитированного материала, однократно и многократно пропитанного опытными пеками 1-3 и японским 5, была одинакова и составляла 1,70-1,71 г/см³. При этом распределение объемной плотности после графитации различно.

Анализ данных табл. показал, что наиболее прочными материалами с лучшей электропроводностью оказались УКМ, пропитанные пеками 1 и 5. Образцы, пропитанные пеком 3, несколько уступают по своим свойствам материалу, пропитанному пеком

Для определения значимости расхождения полученных свойств

графитов на примере образцов, пропитанных пеками 2 и 3, был проведен статистический анализ свойств графитов, который показал незначительное расхождение в свойствах этих графитов по прочности, удельному электросопротивлению, модулю упругости (расчетное распределение вероятности показателей свойств графита было меньше 2,576 при надежности 0,99). Это свидетельствует о том, что образцы, пропитанные пеком 3, по своим свойствам не уступают образцам, пропитанным пеком 2.

Методом статистической обработки полученных данных по свойствам пеков-импрегнатов и графитов были рассчитаны уравнения регрессии. Полученное уравнение третьего порядка и высокий коэффициент корреляции (0,814) свидетельствуют о влиянии молекулярно-массового распределения каменноугольных и нефтяных пеков на показатели прочностных свойств графитов. Результаты статистической обработки экспериментальных данных позволяют определить качественный и количественный состав НМС пека-импрегната в зависимости от его природы, обеспечивающий наиболее эффективное проникновение пека в поры заготовок при пропитке УКМ и дальнейшее уплотнение материала при термообработке до 2400°C. Для каменноугольного пека содержание НМС в пеке-импрегнате составляет 75-80%, для нефтяного - 50-54%.

Показано, что после пропитки УКМ нефтяной пек 3 по сравнению с каменноугольными пеками 1, 2, 4 и японским 5 практически не изменяется по температуре размягчения, содержанию α - и β -фракции, смачивающей способности, вязкости и выходу коксового остатка. Наиболее чувствительным показателем изменения свойств нефтяного пека при пропитке является его молекулярно-массовое распределение. После использования нефтяного пека в процессе пропитки содержание НМС в нем уменьшается на 10%. У пеков 1, 2 независимо от многократности их применения при пропитке УКМ содержание НМС практически не меняется.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования каменноугольных пеков 1, 2 и нефтяного 3 для пропитки графитов, предназначенных для ракетной техники.

В лабораторных условиях была проведена пропитка образцов композитов наиболее перспективными опытными пеками после их использования в процессе пропитки (см. табл. 1, пеки 2, 3). Для сравнения использовали пек 4. Затем пропитанные образцы обжигали при температуре 750°C. Результаты опытно-технологического опробования в лабораторных условиях представлены в табл. 2, из которой следует, что образцы, пропитанные пеками 2, 3 и обожженные, имеют

разные привесы. При сравнении полученных свойств образцов, пропитанных пеками 2, 4, не выявлено существенных различий между ними. Таблица 2

Свойства материала типа ВПГ и композитов, полученных в результате пропитки опытными пеками

Характеристики	П е к и				
	1	2	3	4	5
Материал типа ВПГ					
Плотность обожженного материала, г/см ³		1,48	1,52	1,44	1,48
Привесы после пропитки, %	18,0	18,2	12,6	10,7	16,4
Привесы пропитанного материала после обжига, %		5,2	5,4	5,7	7,2
Объемная плотность графитированного материала, г/см ³	1,70	1,71	1,71	1,68	1,70
Предел прочности, МПа:					
при сжатии	44,3	36,4	33,9	36,7	39,4
при изгибе	19,8	19,2	18,0	18,8	20,5
- Удельное электросопротивление, 10 ⁶ Ом·м	3,7	3,4	8,5	7,4	5,7
Модуль упругости, ГПа	9,1	9,4	9,2	8,8	9,5
Композит					
Плотность обожженного материала, г/см ³		0,77	0,77	0,75	
Привесы после пропитки, %		94,7	88,1	93,3	
Привесы пропитанных материалов после обжига, %		15,3	10,0	14,9	

Таким образом, показано, что каменноугольные пеки ЧерМК характеризуются низкой степенью пиролиза, более высокой спекающей способностью и высоким содержанием НМС, позволяющими обеспечить при пропитке конструкционных графитов более высокие показатели свойств по сравнению с пеком ММК марки А.

Показаны пределы содержания НМС в нефтяных и каменноугольных пеках, обеспечивающие проникающую способность пека в поры материала при его пропитке и дополнительный выход коксового остатка при термической обработке материала.

Установлена возможность применения низкопиролизного пека

Установлена возможность применения низкопиролизного пека ЧерМК в качестве пропиточного при необходимости замены каменноугольного пека МК марки А в технологий графитов для ракетной техники.

Показана целесообразность разработки промышленных нефтяных пропиточных пеков для использования их в производстве УМК.

УДК 661.66.2:661.66.5

Б.А.Гланц, Ю.В.Звягин, С.М.Харламов.

РАСЧЕТНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПИРОУПЛОТНЕНИЯ

В последние годы все более широко применяются углеродные композиционные материалы с матрицей из пироуглерода (ПУ), осаждаемого из газовой фазы на поверхность пор углеродного армирующего каркаса. Для стадии пироуплотнения характерны значительные энергоемкость и длительность процесса, что сказывается на его производительности и стоимости готового материала. В связи с этим важное значение приобретают расчетные исследования процессов пироуплотнения с целью их оптимизации. Подобные исследования предполагают построение математической модели процесса с учетом его основных технологических параметров: давления, температуры, расхода углеродсодержащего газа, геометрии садки печи, а также структурных характеристик уплотняемого каркаса и кинетики процесса пиролиза. Расчетная методика, предлагаемая в данной работе, разработана на основе математической модели диффузии газа в объем пористого материала и химического разложения газа на поверхности пор с образованием ПУ.

В основе физической модели ПУ лежат следующие допущения:

1. Изотермичность материала и стационарность его температуры,
2. Гетерогенный механизм пироуплотнения на поверхности пор каркаса.

Принципиальная схема процесса приведена на рис. 1.

В данном случае процесс пироуплотнения состоит из двух взаимосопреженных стадий:

диффузии газа в объем пористого материала и его химического разложения на поверхности пор;

прогрева, изменения скорости течения газа и его состава вдоль оси реактора.

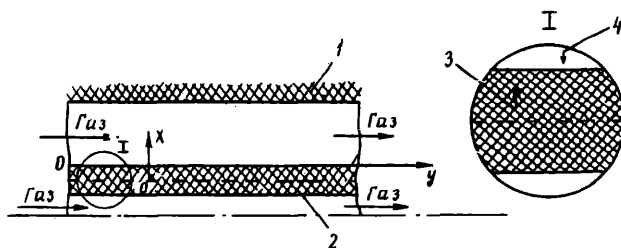


Рис.1. Схема процесса пироуплотнения:

1 - нагреватель; 2 - пористый каркас; 3 - стефановский поток продуктов реакции; 4 - диффузионный поток газа

Математическая модель процесса может быть описана следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dx} \left(D_i \frac{dc_i}{dx} - q c_i \right) = w_i ; \quad (1)$$

$$\frac{dq}{dx} = \frac{RT_M}{p} \sum_i w_i \beta_i , \quad (2)$$

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{V}{T_r} \right) = \frac{2LR}{Sp} \int_0^H \sum_i w_i \beta_i dx ; \quad (3)$$

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{V}{T_r} c_i^o \right) = - \frac{2L}{S T_M} \int_0^H w_i dx ; \quad (4)$$

$$\frac{d}{dy} \left(V \sum_i I_i c_i^o \right) = N_w + \alpha_M (T_M - T_r) \cdot \frac{2L}{S} + \alpha_H (T_H - T_r) \frac{L_H}{S} , \quad (5)$$

где D_i - коэффициент диффузионной проницаемости пористого каркаса i -й компонентой газа, $\text{м}^2/\text{с}$;

q - эффективная скорость обратного (стефановского) потока, возникшего в результате образования избыточных газообразных продуктов реакции пиролиза, $\text{м}/\text{с}$;

c_i, c_i^o - концентрация i -й углеводородной компоненты газовой смеси в объеме материала и в свободном объеме реактора, соответственно, $\text{моль}/\text{м}^3$;

w_i - скорость разложения i -й углеводородной компоненты, $\text{моль}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$;

T_H, T_M, T_r - температура нагревателя, материала и газа в свободном объеме, соответственно, К ;

P - давление в реакторе, Па ; $P = \text{const}$;

R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 β_i - число избыточных молекул водорода в молекуле i -й компоненты газа;
 x, y - координаты по толщине материала и по длине реактора, соответственно, м;
 V - линейная скорость газа вдоль оси реактора, м/с;
 $S(y)$ - просветное сечение реактора для данной координаты, м²;
 $L_H, L(y)$ - периметр нагревателя и детали в данном сечении, м;
 H - толщина материала, м;
 I_i - молярная энтальпия i -й компоненты газа, Дж/моль;
 N_W - удельная (на единицу объема) тепловая мощность, вносимая в газовый поток продуктами пиролиза из объема материала, Вт/м²;
 $\alpha_{H,P}(y)$ - коэффициент теплообмена между газовым потоком и поверхностями материала и реактора соответственно, Вт/(м²·К).

Уравнения (1), (2) выведены из баланса диффузионных потоков в объеме материала и описывают процесс пироуплотнения материала при следующих граничных условиях:

$$c_i/x=0 = c_i^0; \quad \frac{dc_i}{dx} \Big|_{x=0} = 0; \quad q/x=H = 0.$$

Уравнение (3) получено из баланса молярного потока всей газовой смеси для координаты y по оси реактора; уравнение (4) - из баланса молярного потока каждой компоненты газа; уравнение (5) отражает баланс энергии газовой смеси для координаты y . Граничные условия уравнений (3)-(5) следующие:

$$T_r/y=0 = T_r^0; \quad \frac{V}{T_r} \Big|_{y=0} = \frac{V_0}{T_r^0}; \quad c_i^0/y=0 = c_i^{\beta x}$$

где V_0 , T_r^0 , $c_i^{\beta x}$ - скорость, температура и концентрация газа на входе в реактор.

Скорость разложения компонент газовой смеси W_i определяется кинетикой пиролиза газа и является функцией концентрации c_i углеводорода и концентрации водорода c_H , температуры материала, давления и удельной поверхности материала F . Различные кинетические схемы для газофазного осаждения ПУ представлены в работах [1-4].

Для отладки расчетной программы и проведения расчетов была использована кинетическая модель, предложенная в [1], согласно которой

$$W = \frac{K_1 \cdot c}{1 + K_2 \frac{c}{c_0}} \cdot F$$

где C , C_B – концентрация углеводорода и водорода соответственно.

Температурные зависимости констант скорости реакций разложения углеводорода K_1 и тормозящей реакции K_2 по данным работы [1] описываются следующими соотношениями:

$$K_1 = 1,43 \cdot 10^6 \exp \left(- \frac{37200}{T} \right) \frac{\text{м}}{\text{с}}, \quad K_2 = 1,6 \cdot 10^{-3} \exp \left(\frac{12000}{T} \right).$$

Значения коэффициента диффузионной проницаемости D и удельной поверхности материала F определялись экспериментально в зависимости от степени уплотнения материала и являлись исходными данными для расчетов по предложенной математической модели.

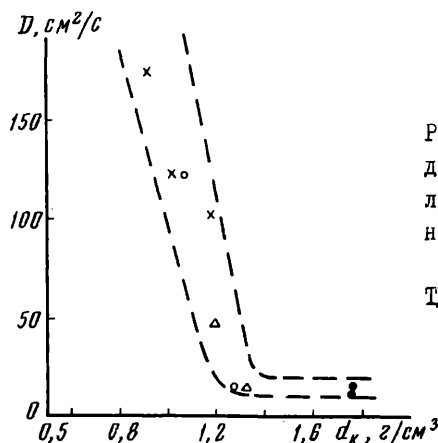


Рис.2. Зависимость коэффициента диффузионной проницаемости различных материалов от их плотности:

\triangle – KV-BM-IIY; \blacksquare – Термар ТД; \times – ИГ-50; \square – УТМ-18

На рис. 2 представлены результаты экспериментального определения коэффициента D в случае бинарной смеси H_2 - CH_4 для различных пористых каркасов в зависимости от плотности материала. Как видно из рис. 2, значительное изменение D (примерно в 10 раз) происходит у исследованных материалов до значения плотности примерно $1,3 \text{ г/см}^3$.

Разработанная на основе предложенной математической модели расчетная методика включает в себя совместное решение уравнений (1)–(5) конечно-разностными методами. Расчеты по методике могут быть проведены для случая послойного вытеснения газа по оси реактора, причем толщина слоя может варьироваться. Для каждого слоя реализована схема полного перемешивания газовой смеси, то есть концентрация и температура газа постоянны во всем слое. При уменьшении толщины слоя получаемые расчетные значения близки

к значениям, полученным для режима идеального вытеснения. При увеличении толщины слоя материала до длины реактора расчет проводился по методике для режима полного перемешивания. В результате расчетов могут быть получены зависимости от времени следующих параметров процесса: состава, температуры и скорости газовой смеси вдоль оси реактора, а также состава газа, скорости осаждения и плотности материала по толщине и по оси реактора.

По разработанной методике были проведены расчеты процесса ПУ пористого углеродного каркаса в метане по схемам идеального вытекания и полного перемешивания в объеме реактора со следующими исходными данными: давление 10^3 Па, температура пористого каркаса 940°C , удельная поверхность материала $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$, коэффициент диффузионной проницаемости $43 \text{ см}^2/\text{с}$, начальная плотность материала $1,23 \text{ г}/\text{см}^3$.

Сравнение расчетных экспериментальных результатов показало следующее:

для режима перемешивания расчетные привесы составляют 87–97% от экспериментальных в начале процесса и 110–113% – в конце;

для режима идеального вытеснения расчетные привесы составляют 112–121% от экспериментальных в начале процесса и примерно 130% – в конце.

Расчетная средняя плотность в режиме перемешивания составила 92–103% от экспериментальной для одного и того же времени уплотнения. Эти результаты показывают, что расчетные данные для режима полного перемешивания согласуются с экспериментальными данными лучше, чем в случае идеального вытеснения.

На рис. 3 представлены расчетные распределения плотности по толщине материала для разных значений координат по длине реактора. Из приведенных графиков видно, что уплотнение в режиме вытеснения (по сравнению с режимом полного перемешивания) позволяет, с одной стороны, повысить среднюю плотность материала, а с другой – приводит к равноплотности материала по толщине. В случае режима вытеснения возникает фронт уплотнения, перемещающийся по длине реактора в процессе уплотнения.

Были проведены параметрические расчеты в режиме перемешивания для различных значений коэффициента диффузионной проницаемости и удельной поверхности материала. Для толщины материала менее 5 мм изменение коэффициента D_i от 150 до $12 \text{ см}^2/\text{с}$ не оказывало заметного влияния на степень уплотнения. Вероятно, влияние коэффициента D_i становится существенным при большей толщине материала.

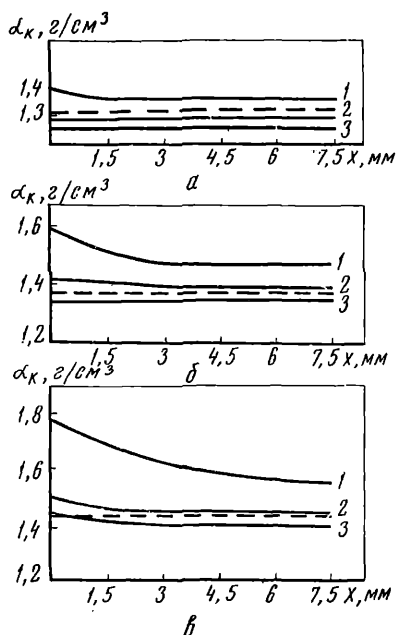


Рис.3. Расчетное распределение плотности по толщине материала для разных значений координат по длине реактора в различные моменты времени:

а - 100 ч; б - 200 ч;

в - 300 ч:

I - $y=0$; 2 - $y=L/2$;

3 - $y=L$ (длина реактора):

— - вытеснение;
- - - перемешивание

Изменение удельной поверхности вдвое (от I до 2 m^2/g) приводило к увеличению привеса по отношению к плотности материала также практически вдвое, что свидетельствует о необходимости получения достоверной информации об этом параметре.

Результаты сопоставления расчетов с экспериментальными данными свидетельствуют о правильном учете основных закономерностей процесса ПУ и о возможности применения предложенной методики для расчетов реальных реакторов.

Список литературы

1. Макаров К.И., Печик В.К. // Кинетика и катализ. 1975. Т. XVI. № С. 1484-1490.
- Винокуров Ю.В., Рогайлин М.И. // Химия тв. топлива. 1987. I. С. 115-119.
- Дерягин Е.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука. 1977. 31 с.
4. Теснер П.А. // Химия тв. топлива. 1983. № 5. III.

С.Кетосенов, В.И.Волга М.А.Платова

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГРАФИТОВЫХ ПЕЧАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАМАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ТЕРМОИНДИКАТОРОВ

Существующие в промышленных условиях методы технологического контроля не всегда дают реальную картину распределения температуры в печах для высокотемпературной обработки изделий из углеродных материалов. Как правило, контроль температуры технологического процесса осуществляется по показаниям пирометра (оптического или радиационного), визированного через смотровое отверстие на определенную точку поверхности средней по высоте части обрабатываемых изделий. При этом не имеется сведений о распределении температуры по высоте печи и по поперечным сечениям. Следует отметить, что размеры современных печей достигают 10 м в высоту и 5 м в диаметре.

В условиях вакуумных печей обрабатываемые изделия могут экранировать друг друга от излучения графитовых нагревателей, отражать и перераспределять лучистый поток. Вследствие различия удельного электросопротивления и плотности нагревателей также отмечается значительная неравномерность температурных полей в печах.

Для оценки равномерности температурных полей печей можно предложить размещение большого числа термоэлектрических датчиков из тугоплавких проволочных материалов (например, вольфрам-рениевых, вольфрам-молибденовых и др.). Однако вследствие усложнения монтажа и демонтажа оснастки печи при каждом процессе термообработки, дороговизны тугоплавких термоэлектродов и небольшого срока их службы в углеродсодержащих средах это предложение практически неприемлемо.

Для проведения исследований температурных полей в промышленных печах для обработки углеродных изделий предложен метод, основанный на анализе тех физических свойств углеродных термоиндикаторов, которые монотонно зависят от температуры обработки. Сущность метода заключается в размещении требуемого (для конкретной производственной задачи) числа термоиндикаторов в заданных точках рабочей зоны печи, проведении технологического процесса, извлечении термоиндикаторов из печи, изменении их физической характеристики и определении температуры каждой из заданных точек печи

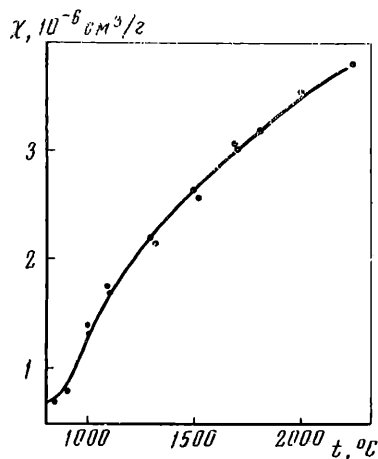
по предварительно установленной калибровочной зависимости термоиндикаторов. Применение такого метода практически не задерживает монтаж цемента оснастки печей при загрузке и выгрузке изделий, не усложняет проведения процесса и не требует конструктивного усложнения печей.

Использование термоиндикаторов из углеродного материала принципиально исключает явление "науглероживания", свойственное металлам, соответствующее изменение калибровочной зависимости. Углеродные термоиндикаторы должны быть небольшого размера (примерно 10 мм), достаточно однородными (по крайней мере, в пределах одной промывочной партии) и иметь температуру обработки не выше контролируемой температуры. Ниж предел температуры предварительной обработки также определяется уровнем контролируемой температуры и скоростью подъема температуры в технологическом процессе. Излишне низкая температура обработки индикаторов может привести к их растрескиванию при нагреве вследствие выделения остаточных летучих.

В качестве физического свойства углеродных термоиндикаторов предпочтительно использовать удельную диамагнитную восприимчивость (ДМВ). Эта характеристика определяется электронной структурой углеродного материала, зависящей от степени совершенства кристаллической структуры, и не зависит от макроскопических дефектов (пористости, трещин и др.). Как было показано ранее [1], наиболее удобным для применения в широкой области температур обработки материалом является стеклоуглерод. ДМВ которого монотонно возрастает в зависимости от температуры обработки в диапазоне от температур завершения карбонизации до предельно высоких температур (300–3200°C). Возможно использование в качестве термоиндикаторов и других углеродных материалов, но оно ограничено более узкими интервалами температур.

Измерение ДМВ достаточно просто и вполне осуществимо в условиях лабораторий электродных заводов. Наиболее применяемые методы Парадея и Гюи [2] определение ДМВ сводится к сравнению результатов взвешивания термоиндикатора в магнитном поле и без него.

Расположение термоиндикаторов в печи определяется особенностями технологического процесса загружаемых в печь изделий. Для избежания возможного смещения индикатора потоком газа необходимо поместить его в графитовую ампулу. При контроле температуры процессов пироуплотнения ампулы из плотного графита предварительно подвергаются пироуплотнению.



Калибровочная зависимость
диамагнитной восприимчи-
вости термоиндикаторов из
стеклоуглерода от темпера-
туры обработки

Калибровочная зависимость, то есть зависимость ДМВ материала термоиндикаторов от температуры обработки в диапазоне 900–3000°C, устанавливается путем измерения ДМВ индикаторов, обработанных в лабораторной графитовой печи в потоке аргона при небольшом избыточном давлении (266–399 Па). Выдержка при каждой заданной температуре 55–65 мин. Для термоиндикаторов из стеклоуглерода эта зависимость представлена на рисунке. Погрешность определения температуры в зависимости от крутизны калибровочной кривой с учетом погрешности определения ДМВ термоиндикаторов составляет 20–40°C, что вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к исследованиям в промышленных условиях.

Специально проведенными исследованиями показано, что при большом времени выдержки кинетическими эффектами можно пренебречь и для большинства контролируемых процессов можно использовать калибровочную зависимость, полученную при выдержке в течение 1 ч. Для процессов с меньшим временем выдержки при максимальной температуре необходимо иметь соответствующие калибровочные кривые либо определять эффективную температуру обработки с помощью стандартной (то есть полученной при времени выдержки 1 ч) зависимости.

Показана эффективность применения методики для анализа и контроля технологических процессов изготовления углеродных материалов и для аттестации промышленных печей.

Список литературы

1. Котосонов А.С. Электронный парамагнитный резонанс в графитирующихся и неграфитирующихся углеродных материалах // ДАН СССР, 1971, Т. 196. С. 637-640.
2. Чечерников В.И. Магнитные измерения. М.: Изд-во МГУ. 1969. 388 с.

УДК 661.66+621.9

М.Я.Кацай, В.В.Першин, Н.Н.Шипков, Б.К.Дымов, Б.М.Шуленин

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОЧНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Изучали влияние упорядоченности структуры углеродных материалов на кристаллизацию алмазов в системе $Mn-M-C$. Эксперименты проводили в аппарате высокого давления с твердосплавной вставкой типа наковальни с углублениями. Ячейка аппарата была выполнена из блочного литографского камня. Применяли косвенный способ нагрева компонентов системы с изоляцией их от трубчатого графитового нагревателя втулкой из осушенного хлористого натрия. Время синтеза составляло 6 мин. Давление в ячейке оценивали при комнатной температуре по фазовым переходам висмута, таллия и селенида свинца.

В качестве источника углерода использовали диски пироуглерода марки УПВ ($T_{обр} 2000^{\circ}C$), стеклоуглерода марки СУ-2, квазимонокристалла графита марки УПВ-IT, кокса резольной смолы ($T_{обр} 1100^{\circ}C$) и графита марки МГ ОСЧ 7-3. Реакционные компоненты (сплав - углеродный материал) располагались слоями. По данным спектрального анализа суммарное содержание примесей составляло менее 0,33 мас.% в пироуглероде и квазимонокристалле; 0,06 - в стеклоуглероде; 0,3 - в коксе резольной смолы; 0,07 мас.% - в графите.

Для получения сопоставимых данных материалы в каждой ячейке размещали симметрично, например графит и стеклоуглерод. Установлено, что интенсивность алмазообразования возрастает, а индукционный период уменьшается от стеклоуглерода к графиту, пироуглероду, квазимонокристаллу, коксу, резольной смолы, то есть при переходе от сложной глобулярной структуры с пачечно-слоистым строением поверхности, в основном с Sp -гибридизацией, к трехмерной структуре с различной упорядоченностью. Указанный харак-

тер изменении индукционного периода определяется различными скоростями растворения несовершенных углеродных материалов, а также, очевидно, скоростью расщепления пакетов углеродных материалов в расплаве.

Следует также отметить смещение границы кубооктаэдр - октаэдр в область более высоких температур при использовании в качестве источника углерода кокса резольной смолы, стеклоуглерода, пироуглерода по сравнению с положением этой границы в системе с графитом. Последнее свидетельствует о более быстром достижении пересыщения расплава углеродом при применении пироуглерода, стеклоуглерода, кокса резольной смолы, что должно повлиять и на увеличение размера кристаллитов алмаза в результате больших скоростей роста.

Для подтверждения этого предположения диски графита покрыли слоем пироуглерода (примерно 9 мас.%) и, наряду с контрольной партией, провели эксперименты в ячейки с прямым нагревом при максимальном перепаде температур по реакционному объему менее 20°C . Согласно результатам исследований имеет место смещение преобладающей зернистости с 3I5/250 на 400/3I5 мкм при использовании в качестве источника углерода дисков графита пироуглеродным покрытием.

Прочностные свойства монокристаллов алмазов обусловлены количеством включений срецы роста и состоянием поверхности кристаллов, что определяет их работоспособность в инструментах. Вхождение включений в алмазы зависит от скорости их роста, а состояние поверхности также, будучи функцией скорости роста, связано с плотностью алмазообразования, то есть с наличием мест стесненности роста на поверхности зерен.

Проведение процесса синтеза алмазов при использовании углеродных материалов с различным содержанием графитированной фазы (10 и 25%) свидетельствует об увеличении количества кристаллов алмаза крупных фракций, то есть об увеличении скоростей роста, что отрицательно сказывается на прочности зерен после термообработки.

Анализ влияния на процесс синтеза алмазов и их свойства, углеродных материалов с различным содержанием графитированной фазы показывает, что для получения прочных монокристаллических кристаллов алмазов предпочтительно использовать в качестве источника углерода высокографитированные углеродные материалы. Наряду с использованием таких материалов управление скоростью роста алма-

зов, а именно, уменьшение ее, возможно путем увеличения плотности материалов. Проведенные авторами исследования углеродных материалов со степенью графитации 31% и плотностью 1,6 и 1,9 г/см³ подтвердили правильность этого предложения. Увеличение плотности материалов позволило увеличить выход шлифпорошков высокопрочных монокристаллов марок АС105Т - АС132Т в четыре раза при одновременном уменьшении выхода фракций 630/500 и 500/400 мкм соответственно на 30 и 15% при одинаковой продолжительности процесса синтеза.

Таким образом, выявлены пути управления процессом спонтанной кристаллизации и свойствами алмазов путем применения углеродных материалов с различной структурой.

УДК 661.66.3+536.21

А.И.Лутков, В.Н.Михайлов, П.Е.Хижняк

КОНТАКТНОЕ ТЕРМОСОПРОТИВЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ЗАСЫПОК

Дисперсные углеродные материалы широко используют при производстве конструкционных материалов на основе углерода в качестве засыпок при обжиге и графитации. В связи с этим для оценки качества этих материалов необходимо изучение свойств теплопереноса и контактного термосопротивления.

Большинство авторов проводят эксперименты по определению основных составляющих полного контактного термосопротивления (термосопротивлений зоны фактического контакта и теплопроводность межконтактной среды) углеродных и других засыпок классическим методом, то есть в глубоком вакууме. Однако создание абсолютного давления меньше 13 Па на практике связано с определенными трудностями: необходимостью тщательной герметизации рабочей камеры, совершенных вакуумных насосов и др. Кроме того, этим методом определяют термосопротивления зоны фактического контакта и межконтактной среды порознь друг от друга, хотя они, как известно, взаимосвязаны и оказывают определенное влияние друг на друга. Следовательно, у контактных пар с теплопроводными межконтактными средами истинные значения этих составляющих будут отличаться от экспериментальных, полученных в глубоком вакууме.

Значения составляющих полного контактного термосопротивления различных засыпок могут быть определены экспериментально

удовлетворительной степенью точности при использовании предлагаемой модификации метода^х, сущность которой состоит в следующем.

В заданной межконтактной среде (жидкой или газообразной) определяли полное контактное термосопротивление засыпки как функцию удельной контактной нагрузки. Пренебрегая лучистым теплообменом при температурах до 700 К и не меняя остальных условий, заменяли только межконтактную среду (например, гелий на аргон). В результате экспериментального определения полного контактного термосопротивления одной углеродной засыпки с двумя различными межконтактными средами при прочих равных условиях можно составить два уравнения:

$$\frac{I}{R_K} = \frac{I}{R_\varphi} + \frac{I}{R_C} \quad (1)$$

$$\frac{I}{R'_K} = \frac{I}{R'_\varphi} + \frac{I}{R'_C} \quad (2)$$

где $R_K, R_\varphi, R_C = \delta_C / \lambda_C$ — эффективные значения полного контактного термосопротивления и термосопротивлений зоны фактического контакта и межконтактной среды соответственно;

δ_C, λ_C — толщина слоя и коэффициент теплопроводности межконтактной среды;

$R'_K, R'_\varphi, R'_C = \delta'_C / \lambda'_C, \delta'_C, \lambda'_C$ — то же для другой межконтактной среды.

Значения λ_C и λ'_C определяются из справочных таблиц.

Поскольку при одних и тех же удельных нагрузках δ_C и δ'_C будут одинаковыми, то $R_C \lambda_C = R'_C \lambda'_C$.

Вычитая из уравнения (1) уравнение (2), учитывая примерное равенство $R_\varphi = R'_\varphi$ и заменяя R_C и R'_C их выражениями, получим

$$\delta_C = \delta'_C = \frac{R'_K R_K (\lambda_C - \lambda'_C)}{R'_K - R_K} \quad (3)$$

Таким образом, подставив полученное выражение (3) в выражения $R_C = \delta_C / \lambda_C$ и $R'_C = \delta'_C / \lambda'_C$, получим уравнения для определения термосопротивления межконтактных сред:

$$R_C = \frac{R'_K R_K (\lambda_C - \lambda'_C)}{\lambda_C (R'_K - R_K)},$$

$$R'_C = \frac{R'_K R_K (\lambda_C - \lambda'_C)}{\lambda'_C (R'_K - R_K)}$$

^х Хижняк П.Е. // Науч. тр. / ГосНИИГВФ. М.: 1963. Вып. 5. С.68.

Подставив выражения соответственно в уравнения (1) и (2), находим зависимость для определения термосопротивления зоны фактического контакта

$$R_{\varphi} = R'_{\varphi} = \frac{R'_k R_k (\lambda_c - \lambda'_c)}{\lambda_c R_k - \lambda'_c R'_k}.$$

Предложенный расчетный метод применим также для более высоких температур (более 700 К). В этом случае в уравнения (1) и (2) необходимо ввести эффективные значения термосопротивления, обусловленного лучистым теплообменом. При одинаковой прозрачности межконтактных сред уравнение (3) не будет содержать членов, связанных с лучистым теплообменом.

УДК 661.66.2:546.3

М.А.Авдеенко, М.Н.Доржиев, В.П.Перевезенцев, М.Э.Огнева

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГРАФИТА

Основным показателем, определяющим принципиальную возможность использования графита в ядерных реакторах, является физиндекс (сечение радиационного захвата). Он зависит в основном от элементного состава примесей. Наиболее опасной из них является бор, содержание которого недопустимо выше $1 \cdot 10^{-5}$ мас.%. Такие примеси, как железо, подород, хлор и другие, при значительном содержании их в графите также отрицательно влияют на показатель физиндекса.

Известно [1, 2], что на очистку графита влияют следующие факторы: исходное содержание зольных примесей в обожженных заготовках, зольность пакетировочных материалов, время обработки очистными реагентами (хлором), объем загрузки печи, условия охлаждения после ее отключения. Технологические параметры очистки обычно подбирают опытным путем [3].

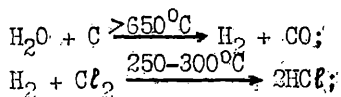
Были проведены анализ условий графитации блоков РГМК для ядерных реакторов в типичных промышленных условиях и оценка физиндекса полученного графита. Согласно результатам анализа выявлены факторы, непосредственно влияющие на величину физиндекса (то есть на качество графита). По степени влияния факторов на величину последнего их можно расположить следующим образом: количество хлора, влажность подиной и боковой теплоизоляции, скорость и температура начала пуска хлора. Полученные результа-

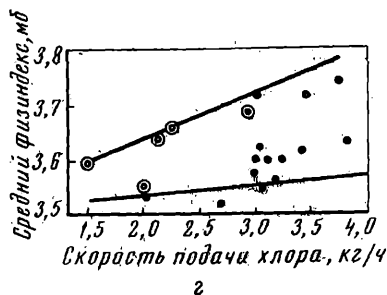
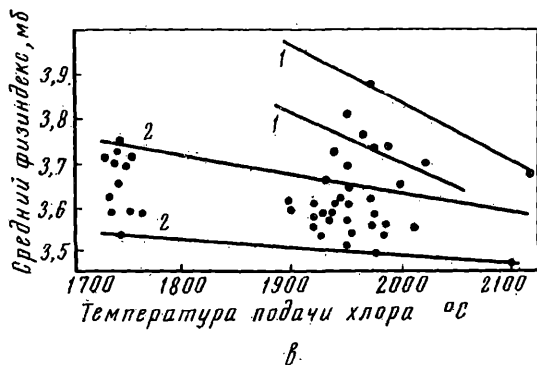
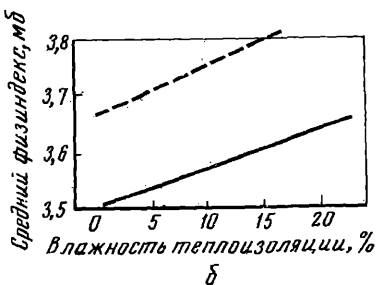
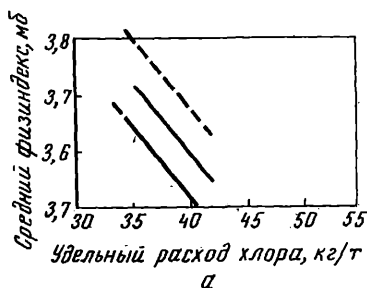
ты позволяют проводить экспериментальный подбор технологических параметров операции очистки более обоснованно.

Наибольшее влияние на физиндекс графита оказывает расход хлора (в килограммах на тонну графита) (рисунок, а). Влажность пересыпки была в пределах 0–2%. Как видно из рисунка, а, с увеличением расхода хлора качество графита повышается, о чем свидетельствует уменьшение значений физиндекса. Специально влияние расхода хлора на физиндекс графита не изучалось, но, видимо, при увеличении его расхода зависимость должна становиться более пологой и в итоге горизонтальной. Во всяком случае при соблюдении требований технологии, то есть при сухих и малозольных теплоизоляции и керновой пересыпки, достаточно 37–40 кг хлора на 1 т графита, чтобы обеспечить получение реакторного графита надлежащего качества.

Вторым по значению фактором, значительно влияющим на качество графита, является влажность теплоизоляции и керновой пересыпки. Хотя и известно, что применять влажную теплоизоляцию не следует, однако в условиях производства возможны случаи, когда сухой теплоизоляции нет, а сушильные устройства не работают. В реальных промышленных условиях получена зависимость значений физиндекса графита от влажности теплоизоляции (см. рисунок, б). Из него следует, что с ростом влажности значение физиндекса возрастает, хотя и не так резко, как при снижении расхода хлора. Разброс данных весьма значителен, поскольку при оценке влияния влажности не учитывались другие факторы, влияющие на физиндекс. Например, на рисунке, б приведена пунктирная линия, относящаяся к операции, в которой технологические параметры: температура начала подачи хлора, время его пуска, конечная температура были одинаковыми, как и в случае зависимости, выраженной сплошной прямой, влажность была высокой и мало отличалась, а расход хлора был разным. Пунктирная прямая на рисунке, а почти параллельна верхней части основной зависимости, а повышенные значения физиндекса фактически являются следствием более высокой влажности теплоизоляции.

Увеличение значения физиндекса при повышении влажности теплоизоляции можно объяснить тем, что хлор соединяется с влагой, присутствующей в теплоизоляции в соответствии со следующими реакциями:





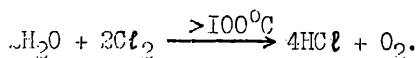
Зависимость среднего значения фазиндекса графита от:

а - расхода хлора в процессе очистки; б - от влажности теплоизоляции; в - от температуры начала подачи хлора в печь; г - от скорости подачи хлора в печь:

1, 2 - влажность теплоизоляции 14-18 и 0-10% соответственно;

○ - из большегрузных печей;

● - из печей с малой загрузкой



Хлор активно реагирует с парами влаги. Только масса нижних слоев подинной теплоизоляции составляет 1,3 т, а один процент влажности эквивалентен 130 кг воды [3]. Даже при влажности 10% влага, имеющаяся в подинной теплоизоляции печи, могла бы связать весь хлор, попадающий в печь в соответствии с технологическим процессом. Однако в реальных условиях процесс проходит гораздо сложнее.

Измерения температуры непосредственно в печи показали, что к моменту начала подачи хлора в печь температура теплоизоляции во всем объеме печи выше 100°C. Измерялась температура стенки печи с толщиной теплоизоляции 800 мм на уровне середины керна при графитации заготовок графита МГ-1. Керна разогревался с равномерной скоростью 46°C/ч и после 24 ч нагрева его температура была примерно 1100°C. Влажность предварительно не измеряли, но, судя по тому, что температура стенки сохранялась в течение 10 ч на уровне 100°C, влажность теплоизоляции была высокой. Только после 23 ч разогрева керна температура стенки достигала примерно 200°C. Эти данные свидетельствуют о том, что к моменту пуска хлора большая часть влаги испаряется. Однако пары воды в печи присутствуют, но не в таких количествах, чтобы связать большую часть хлора, поступающего в печь для очистки графита. Анализ вредных выбросов показал, что газы, содержащие активный хлор, составляют 14–15% от общего его количества, поступающего в печь.

Таким образом, в печи происходит связывание хлора влагой с образованием *HCl* но в меньших объемах, чем могло бы быть теоретически. Видимо, влияние влажности на физиндекс проявляется двояко: вследствие уменьшения количества хлора из-за связывания его влагой и из-за адсорбции водорода воды сильно развитой поверхностью графита. Водород заметно поглощает нейтроны, хотя и не так значительно, как например, бор [4]. Однако количество водорода в графите может быть в адсорбированном виде на 2–2,5 порядка больше, чем бора. Ниже приведены значения сечения радиационного захвата для ряда элементов:

Элементы	Сечение радиационного захвата, барн
Водород	38,4
Бор	756
Алюминий	1,63
Железо	13,9

Медь

21,5

Марганец

15,4

Таким образом, одна из рекомендаций в технологии реакторного графита – применение теплоизоляции с низкой влажностью. Помимо получения более качественного графита это также будет способствовать уменьшению расхода электроэнергии, поскольку влага уменьшает электросопротивление теплоизоляции и приводит к заметному рассеиванию электроэнергии, особенно в начальный период технологического процесса, когда сопротивление зерна велико. При использовании влажной теплоизоляции целесообразно увеличивать расход хлора на 10–15%.

Практически во всех технологических процессах очистки графита, в том числе и при очистке реакторного графита, принято начинать пуск хлора при $1950 \pm 50^{\circ}\text{C}$. Однако, принимая во внимание, что часть примесных элементов хорошо удаляется и при более низких температурах [5], а также предполагая, что при более низкой температуре примесные элементы, такие, как бор, еще не связаны углеродом, была сделана попытка снизить температуру начала подачи хлора на 200°C . Как видно из рисунка, в, снижение температуры начала подачи хлора не дает заметного улучшения качества графита. Наоборот, есть слабо выраженная тенденция улучшения качества графита с увеличением температуры начала подачи хлора. В целом повышение температуры начала подачи хлора полезно, так как способствует удалению влаги из теплоизоляции. Кроме того, установлено, что с увеличением температуры графита увеличивается его открытая пористость, то есть проницаемость [6]. Так, при нагреве графита в интервале температур $1700\text{--}1900^{\circ}\text{C}$ проницаемость его возрастает на 12–13%. Следовательно, возрастает интенсивность диффузионных процессов, определяющих очистку графита [1].

Тщательный анализ значений физиндекса и совокупности факторов, влияющих на него, показал, что скорость подачи хлора в печь слабо влияет на степень очистки графита. Данные рисунка, г взяты только для технологических процессов с одинаковым расходом хлора и влажностью 0–2%, чтобы исключить эти два наиболее действенных фактора. Фактически в этом случае рассматривалась длительность пуска хлора при равномерной его подаче. Установлено, что 13–15 ч вполне достаточно для подачи хлора, что соответствует скорости его пуска, равной 2–2,5 кг/ч. Увеличение скорости подачи хлора нежелательно, поскольку часть хлора не успевает проваимодействовать с зольными примесями. Не исключено, что увеличение

физиндекса при увеличении скорости подачи хлора связано и с адсорбцией его графитом, а хлор, как известно, является одним из сравнительно активных поглотителей нейтронов.

Проведение хлорирования возможно и после отключения печи. Опыт показывает, что хлорирование в течение первых двух часов после отключения печи не влияет на физиндекс графита. Дальнейшее увеличение времени хлорирования до 5-6 ч приводит к увеличению физиндекса, что связано с интенсивным охлаждением керна и по существу с "замораживанием" зольных примесей. Дальнейшее хлорирование не приводит к изменению физиндекса. Следовательно, очистку графита после отключения печи рационально проводить в течение незначительного времени.

При обработке данных графитации блоков РБМК было замечено, что качество графита, полученного в большегрузных печах, выше, чем в печах с малой загрузкой. Это можно объяснить рядом причин. Большегрузная печь при том же источнике питания медленно разогревается, что способствует более полному удалению влаги из теплоизоляции. Медленно она греется и в интервале температур 1900-2600°C, что заставляет снижать скорость подачи хлора, чтобы с требуемым общим его расходом уложиться в заданное время ведения процесса.

В результате работы установлено, что в пределах изученного диапазона изменения физиндекса наиболее эффективно на его значение влияет расход хлора. Причем характер зависимости сохраняется и при повышенной влажности теплоизоляции. Влажность теплоизоляции заметно влияет на физиндекс графита. Воздействие влажности проявляется в результате связывания части хлора, подаваемого в печь с водой, а также за счет адсорбции водорода графитом.

Скорость подачи хлора в печь оказывает незначительное влияние на физиндекс графита, так же как и температура начала подачи хлора. С ростом скорости подачи хлора значение физиндекса растет, а с увеличением температуры начала подачи хлора падает. Определено, что длительная (более двух часов) обработка хлором блоков в печи после ее отключения нерациональна. Это приводит к увеличению значения физиндекса.

Список литературы

- И. Филков А.С. Углеродистые материалы. М.: Энергия, 1979.
320 с.

2. Wege E. Studies on the influence of graphitization time and temperature on the ash content of electrographite//Carbon, 1965. Vol. 2. N 4. P. 349-353.
3. Чалых Е.Ф. Технологии и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Металлургия, 1972. С. 37.
4. Гордеев И.В., Кардашев Д.А., Малышев А.В. Ядерно-физические константы. М.: Госатомиздат, 1963. 208 с.
5. Перкова Г.А., Новак Ю.В., Матюшенко Г.Н. // Химия тв. топлива, 1979. № 4. С. 37-42.
6. Исследование проницаемости искусственного графита / Островский В.С., Бутылева Н.П. // Науч. тр. / НИИграфит. 1967. Вып.3. С. 197-203.

УДК 667+661.66

В.И.Костиков, Е.А.Новожилова, Л.П.Козырева, Т.И.Дружинина

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА МАЛОПОРИСТЫХ ГРАФИТАХ

Углеродные материалы обладают комплексом уникальных свойств, благодаря которым они широко применяются в технике. Однако широкое использование изделий из углеродных материалов ограничивается их низкой стойкостью в окислительных газовых средах. В связи с этим защита графита от окисления представляет собой важную научно-техническую задачу.

Целью данной работы являются создание защитных покрытий на основе систем $Hf-Nb$ и $Nb-Mo$ и разработка технологии нанесения их на малопористый графит (МПГ-5 и В-1). Изучали возможности нанесения покрытий с помощью обмазки на основе порошкообразных элементов и связующего с последующим оплавлением.

Процесс нанесения порошкообразных элементов на графит с помощью обмазки в значительной мере определяется свойствами связующей пасты. При оплавлении обмазки связующее не должно препятствовать проникновению образующегося расплава в поверхностные поры графита.

Наилучшие результаты по степени пропитки графитов получены при использовании обмазки на основе 10%-го водного раствора натрий карбоксиметилцеллюлозы [1]. Связующее изготавливали по следующему режиму: замачивали в воде натрий карбоксиметилцеллюлозу до ее полного растворения. Затем готовили пасту по рецепту:

порошки металлов (сплавов) - 70-85 мас.%;
связующее - 15-30 мас.%.
Содержание

Для защитных покрытий применяли сплавы составов $81,8\% \text{ Hf} - 18,2\% \text{ Nb}$ и $77,5\% \text{ Nb} - 22,5\% \text{ Mo}$. Составы этих сплавов соответствуют точкам минимального плавления на диаграммах состояния. В работах [2,3] отмечается, что сплавы по составу металлических компонентов в них, близлежащие или соответствующие точке минимального плавления на диаграмме состояния, характеризуются максимальной жаростойкостью. Максимальная жаростойкость этих сплавов связана с влиянием межатомных связей ($\text{Me}_I - \text{Me}_{II}$) на свойства бинарных сплавов, полученных на основе d -переходных металлов. Повышение плотности d -состояний в сплавах определенного состава, соответствующие наиболее сильному межатомному взаимодействию в них по сравнению с чистыми металлами, приводит к тому, что процесс высокотемпературного взаимодействия таких сплавов с кислородом протекает без предпочтительного или избирательного окисления, а оксидные пленки характеризуются существенно меньшей концентрацией кислорода, чем оксидные пленки, образующиеся на поверхности металлов, из которых получены сплавы.

Учитывая высокие температуры плавления исходных металлов, материалы на их основе целесообразно получать методом порошковой металлургии, позволяющим существенно снизить температуры технологических процессов.

Сплавы получали следующим образом: смешивали порошки исходных металлов в заданном соотношении в спирте, прессовали на гидравлическом прессе в стальной пресс-форме при давлении 400 МПа, спекали в электровакуумной печи СШВЛ-1.2,5/25 (остаточное давление $133,3 \cdot 10^{-3}$ Па) при температуре 1800°C. Прецизионное определение параметра решетки спеченных сплавов Nb-Mo дало возможность установить, что увеличение времени изотермической выдержки от 4 до 12 ч не приводит к изменению параметров решетки (а) твердого раствора молибдена в ниобии: $a = 0,326$ нм при $\tau = 4$ ч и $a = 0,326$ нм при $\tau = 12$ ч. Поэтому оптимальное время изотермической выдержки составило 4 ч. При спекании образцов системы Nb-Nb оптимальное время изотермической выдержки - 2 ч, параметры решетки твердого раствора ниобия в гафнии: $a = 0,289$ нм и $c = 0,552$ нм.

Полученные сплавы измельчали механически до размера частиц менее 10 мкм и смешивали со связующим. Расход пасты составлял 200 мас. % от массы графитового образца.

Приготовленную пасту наносили на графитовые образцы марок МПГ-6 и В-1, проводили сушку (закрепление пасты). Высохший слой

хорошо удерживается на поверхности образца и пригоден для транспортировки. Оплавление покрытия осуществляли в печи ЭВП-550 с остаточным давлением $130-660 \cdot 10^{-1}$ Па при температурах 1950 и 2050°C в течение 30 мин. Установлено, что покрытия имеют слабое сцепление с поверхностью образцов, что, очевидно, связано с плохим смачиванием графита исследуемыми сплавами.

С целью улучшения смачивания и понижения температуры плавления сплавов в состав пасты добавляли кремний, мас. %: 20, 30, 40 и 50. Введение кремния также стабилизирует образующийся в результате окисления HfO_2 , так как он подвергается фазовому превращению при температуре 1700°C из материала с плотностью 9,68 г/см³ в материал с плотностью 10,01 г/см³. Хотя объемное изменение при этой температуре довольно низкое (3,4%), однако это может быть достаточным для катастрофического разрушения материала [4]. И кроме того, образующийся карбид кремния обеспечивает формирование барьера для диффузии углерода из подложки.

Лучшие покрытия из сплава Nb-Mo получены при введении 40% кремния, а из сплава Hf-Nb 20-30% кремния. После термообработки образуется сплошное покрытие, имеющее хорошее сцепление с поверхностью.

Методом рентгеноструктурного анализа на аппарате ДРОН-3 изучен фазовый состав полученных покрытий. Основной фазовой составляющей в покрытиях являются твердые растворы молибдена в ниобии и ниобия в гафнии, обнаружено также небольшое количество карбида кремния.

Рассмотрены шлифы поперечных разрезов образцов с покрытиями. В системе Nb-Mo наблюдается переходный слой между металлическим покрытием и графитом, в системе Hf-Nb аналогичный слой отсутствует. Это, очевидно, связано с особенностями взаимодействия карбидов IV и V групп с жидкими металлами и углеродом. Гафний при взаимодействии с углеродом образует устойчивую по отношению к жидкому металлу тонкую пленку карбида, препятствующую дальнейшей диффузии углерода, в то время как образующийся карбид ниобия растворяется в расплаве происходит постепенное разрушение графита.

Список литературы

1. Поверхностная защита углеродных материалов от окисления. / Кравецкий Г.А., Конокотин В.В., Кокушкин Б.Я. // Науч. тр. / ЦНИИцветмет экономики и информации. 1984. Вып. 6. С. 51.
2. Рабоч А.Г., Опаря Б.К., Шафанова И.Н. и др. // Защита металлов. 1989. Т.25. № 6. С.372-375.

3. Ракоч А.Г., Опара Б.К., Фокин М.Н. и др. // Защита металлов. 1983. Т.19, № 6. С. 909-912.
4. Schick H.L. Thermodynamics of Certain Refractory Compound Vol. I. Academic Press. 1966.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 661.66.3+621.317

А.С.Котосонов, И.Я.Левинтович, В.И.Волга, Е.В.Логачева

ТЕРМОЭДС И ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Метод термоЭДС широко применяется при исследовании структуры однокомпонентных углеродных материалов [1-4]. Несмотря на ряд неясных моментов в понимании физики термоЭДС, абсолютное значение и знак этой величины позволяют в определенных пределах судить об особенностях микроструктуры углеродных материалов [1-5].

Физическая трактовка термоЭДС многокомпонентных материалов, к которым относятся и углерод-углеродные композиты (УУК), затруднена тем, что термоЭДС не является аддитивной величиной и определяется не только значениями термоЭДС и объемными долями компонентов, но и соотношениями их электро- и теплопроводностей, а также такими структурными особенностями, как форма компонентов, их взаимное расположение и др. Кроме того, многие УУК характеризуются большой анизотропией свойств в различных направлениях, связанной с явно выраженными текстурой и анизометрией формы углеродного волокна.

Изучали особенности структуры, определяющие термоЭДС УУК с простыми типами армирования. На основе полученных результатов исследовали особенности микроструктуры ряда модельных композитов.

Метод измерения термоЭДС отличается от традиционного тем, что термоэлектрические контакты подводили не с торцов, а с одной из боковых сторон образца, что позволяло измерять на одной измерительной ячейке как монолитные углеродные материалы, так и волокно.

Поликристаллические углеродные материалы состоят из кристаллитов, термоЭДС которых вдоль базисной плоскости и вдоль оси "с"

может отличаться не только величиной, но и знаком. Так, в монокристалле графита термоЭДС вдоль базисной плоскости составляет -9 мкВ/К, а вдоль оси "с" $+6$ мкВ/К [6]. В поликристаллических материалах значения термоЭДС по разным осям в общем случае неизвестны. Очевидно, измеряемая у них термоЭДС представляет собой некоторое эффективное значение.

Авторы работы [7] показали, что термоЭДС поликристаллического графита, вычисленная методом эффективной среды, с высокой точностью совпадает с термоЭДС кристаллов α_1 вдоль базисной плоскости и практически не зависит от макротекстуры материала. Причина этого заключается в том, что электропроводность кристаллитов вдоль оси "с" на три-четыре порядка ниже электропроводности вдоль базисной плоскости. Поэтому эквивалентную электрическую схему произвольного кристаллита в поликристалле при наличии на последнем макроскопического градиента температур можно условно представить в виде замкнутого контура, содержащего включенные навстречу друг другу источники с величинами ЭДС E_1 , E_3 , пропорциональными дифференциальным термоЭДС кристаллита вдоль базисной плоскости α_1 и по нормали к ней α_3 , и с внутренними электросопротивлениями R_1 и R_3 , пропорциональными соответственно электросопротивлению кристаллитов вдоль базисной плоскости и по нормали к ней. Возникающий при этом замкнутый микроскопический ток

$$i \sim \frac{E_1 - E_3}{R_1 + R_3} \approx \frac{E_1 - E_3}{R_3} \quad \text{приводит к шунтированию ЭДС } E_3, \text{ так}$$

что наблюдаемая ЭДС практически совпадает с ЭДС E_1 , пропорциональной величине α_1 .

Важно, что именно величина α_1 определяется энергией Ферми для системы носителей заряда и их рассеянием на дефектах структуры [5]. Если учесть, что термоЭДС не зависит от пористости и текстуры^х материала, ясно, что ее величина может служить прямой характеристикой микроструктуры однокомпонентных поликристаллических углеродных материалов.

В УУК термоЭДС определяется большим числом различных факторов, в том числе схемой армирования. Для простейшей схемы одноосного (ID) армирования термоЭДС вдоль оси армирования равна

^х Исключение составляют материалы с явно выраженной текстурой плоскостного типа, такие как пирографит или квазимонокристалл графита, на которых проявляется анизотропия термоЭДС [6, 8].

$$\alpha = \frac{\alpha_B \sigma_B v + \alpha_M \sigma_M (1-v)}{\sigma_B v + \sigma_M (1-v)}, \quad (I)$$

где α_B, α_M - термоЭДС углеродного волокна и матрицы;
 σ_B, σ_M - удельная электропроводность углеродного волокна
и матрицы вдоль оси армирования;
 v - объемная доля волокна в композите.

В отличие от однокомпонентных материалов в УУК при наличии градиента температур возникают макроскопические токи, компенсирующие разность потенциалов в объеме материала вследствие различия термоЭДС волокна и матрицы. При этом величина термоЭДС будет иметь некоторое промежуточное значение между величинами термоЭДС матрицы и наполнителя. В $I\bar{D}$ -композитах вклад каждого из компонентов в величину термоЭДС, как следует из формулы (I), тем больше, чем больше абсолютная величина термоЭДС данного компонента и его электропроводность.

Рассчитать элементарными методами термоЭДС $I\bar{D}$ композита в направлении, перпендикулярном оси армирования, а также термоЭДС сложно-армированных композитов не представляется возможным, поэтому проводили экспериментальные исследования анизотропии термоЭДС различных УУК с выраженной текстурой: $I\bar{D}$ -композита на основе углеродного волокна ВМН-4, плоско-армированного композита на основе углеродной ткани ТГН-2М двухосно-армированного композита на основе углеродного волокна ВМН-4 (таблица).

Дифференциальную термоЭДС относительно меди измеряли при перепаде температуры между горячим и холодным контактами 20°C , удельную электропроводность образцов - стандартным четырехзондовым методом. Относительная погрешность определения термоЭДС не превышала 3%, удельной электропроводности - 5%.

Изучали анизотропию термоЭДС и удельной электропроводности образцов выбранных материалов, вырезанных вдоль различных направлений. Анизотропию характеризовали отношением удельных электропроводностей вдоль осей с максимальным σ_{max} и минимальным σ_{min} значениями. Указанные направления совпадали в $I\bar{D}$ -композите с направлениями вдоль и перпендикулярно оси армирования, в плоско-армированном композите - вдоль плоскости армирования и по нормали к ней, в двухосно-армированном композите - вдоль одной из осей армирования и вдоль биссектрисы острого угла между осями армирования (45°). Анизотропия электропроводности образцов $\sigma_{max}/\sigma_{min}$ составляла 2,5-11,8 (см. таблицу). Однако термоЭДС для каждого

Анизотропия электропроводности и термоЭДС образцов
композитов различных типов

Тип компо- зита	Наполни- тель	Связующее	$\epsilon_{max}/\epsilon_{min}$	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$	Средняя термоЭДС, мкВ/К
Одноосно- армирован- ный (2100°C)	Углерод- ное во- локно ВМН-4	Высокотем- пературный каменно- угольный пек	11,8	1,01	6,1
Плоско-ар- мирован- ный ¹ (2400°C)	Углерод- ная ткань ТГН-2М	Кокс не- прокален- ный КНПС с добав- кой бора		1,03	6,8
Двухосно- армирован- ный ² (2100°C)	Углерод- ное во- локно ВМН-4	Фенолфор- мальдегид- ная смола СФ-10	3,8	1,00	4,6

¹ Угол между осями армирования 90°.

² Угол между осями армирования 45°.

материала оставалась постоянной в пределах погрешности измерения независимо от направления.

Таким образом, термоЭДС УУК, несмотря на ее тензорный харак-тер в микрообъемах, является изотропной величиной для макрообраз-цов. Это имеет важное значение в связи с широким использованием термоЭДС для неразрушающего контроля качества композитов, так как позволяет при измерениях на изделиях из УУК с различными схемами армирования располагать термоэлектрические датчики произвольно и пренебрегать влиянием текстуры на величину термоЭДС.

Кроме того, при расчете термоЭДС сложно-армированных ком-позитов можно выбирать наиболее удобное для расчетов направление. Такой подход был реализован при изучении структурных факторов, определяющих термоЭДС материала, который представляет собой двух-осно-армированный композит рассмотренного выше типа. Мысленно повернем половину армирующих волокон этого композита, распо-ложенных вдоль одной из осей армирования, так, чтобы сформировать $1D$ -композит. Так как термоЭДС не зависит от направления, то сле-дует ожидать, что такой поворот не приведет к ее изменению. Поэ-тому величину термоЭДС указанного материала можно оценить по формуле (1).

После термообработки при температуре получения (2100°C) удельная электропроводность волокна ВМН-4 составляет примерно $10 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а углерода из фенолформальдегидной смолы - примерно $2,2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Если предположить, что волокно и матрица в композите незначительно влияют друг на друга при карбонизации связующего и последующей термообработке, то относительный вклад матрицы в термоЭДС не должен превышать 20-25% от вклада волокна и будет уменьшаться при увеличении температуры обработки в связи с ростом электропроводности волокна (рис. I, б, кривая I).

Как видно из данных рис. I, а, изменение термоЭДС композита при увеличении температуры обработки полностью подобно изменению термоЭДС волокна, а отличие абсолютных величин их термоЭДС не превышает 10%. Таким образом, термоЭДС исследованных материалов определяется в основном вкладом углеродного волокна, что позволяет оценивать микроструктуру волокна на основе измерений термоЭДС композитов.

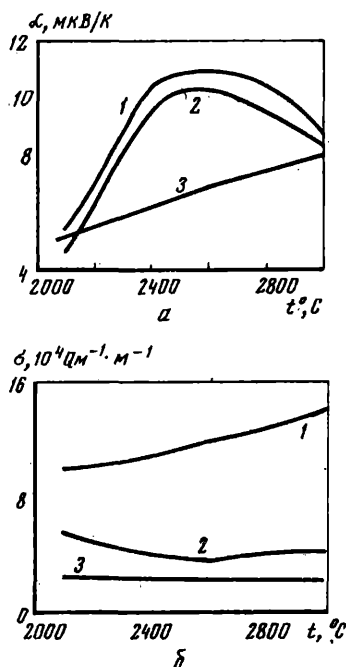


Рис. I. Зависимость термоэдс (а) и удельной электропроводности (б) образцов двухоснф-армированных композитов и составляющих их компонентов, термообработанных в свободном состоянии, от температуры обработки: I - углеродное волокно ВМН-4; 2 - композит (образец вырезан вдоль одной из осей армирования); 3 - фенолформальдегидная смола

Рассмотренный материал относится к типу композитов, в которых влияние наполнителя на матрицу относительно слабо выражено. Материалы на основе углеродного волокна и каменноугольного пека составляют группу композитов с ярко выраженным влиянием наполнителя на матрицу, то есть с проявлением "эффекта наследования", который заключается в формировании структуры связующего при карбонизации под влиянием физического взаимодействия с поверхностью волокна [9-13]. Формула (I) дает возможность количественно оценить влияние эффекта наследования на микроструктуру карбонизованной и графитированной пековой матрицы.

Исследовали образцы I/D -композитов на основе волокна ВМН-4 и высокотемпературного пека. Часть образцов перед пропиткой пеком уплотняли пироуглеродом при 1000°C до относительных привесов 17, 28 и 35 мас.%. Все образцы пятикратно проходили через последовательный цикл обработки "пропитка и карбонизация под давлением 60 МПа в изостатических условиях, термообработка при 2100°C " (ПКТ). После первого, второго и пятого циклов ПКТ отбирали часть образцов и обрабатывали их при температуре 2400 и 2800°C для изучения влияния наполнителя на графитируемость матрицы. Для сравнения при тех же температурах обрабатывали в свободном состоянии углеродное волокно и кокс из пека, карбонизованного при тех же условиях, что и I/D -композиты. Время выдержки 1 ч при 2100°C и 15 мин при 2400 и 2800°C .

На образцах композитов измеряли термоЭДС и удельную электропроводность и с помощью формул (I) вычисляли термоЭДС матрицы. При расчетах пренебрегали различием величин термоЭДС и удельной электропроводности волокна, обработанного в композите, и в свободном состоянии.

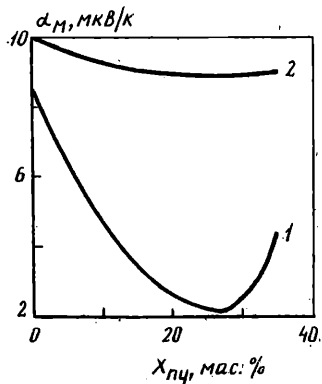
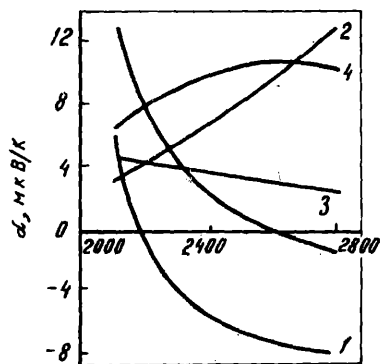
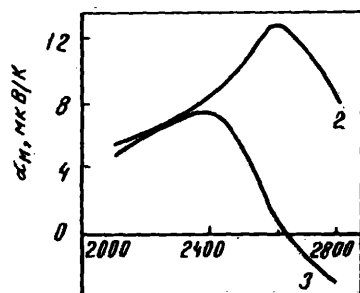


Рис.2. Зависимость расчетных значений термоэдс матрицы I/D -композитов от содержания пироуглерода в каркасе композитов после: 1 - первого цикла ПКТ; 2 - пятого цикла ПКТ

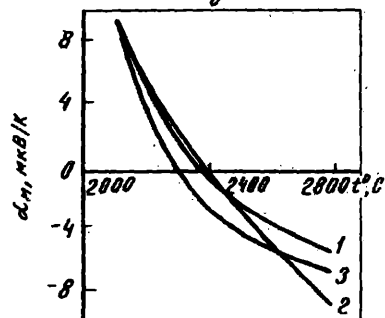
Положительный знак расчетной термоЭДС (рис.2) означает, что углерод матрицы у всех образцов после обработки при 2100°C имеет турбостратную структуру. При этом величина термоЭДС должна увели-



а



б



в

Рис.3. Зависимость термоэДС углеродного волокна ВМН-4 (4) и кокса из пека (5), термообработанных в свободном состоянии, матрицы 1D-композигов (1-3) с различным содержанием пироуглерода в каркасе, мас. %: 1 - 0; 2 - 17; 3 - 35 после первого (а), второго (б) и пятого (в) циклов ПКТ от температуры обработки

чиваться при повышении степени совершенства графитоподобных слоев [1, 3, 4]. Как следует из данных рис. 2, после одного цикла ПКТ термоЭДС чисто пековой матрицы намного выше, чем у комбинированной матрицы (пироуглерод и пек), однако после пяти циклов ПКТ это различие практически исчезает. Таким образом, после одного цикла ПКТ степень совершенства слоев у комбинированной матрицы намного ниже, чем у пековой, а после пяти циклов практически не зависит от наличия пироуглерода в каркасе композитов.

Графитируемость матрицы оценивали по знаку и величине ее термоЭДС после обработки при 2400 и 2800 °С. Как известно [1,3,5], при последовательном превращении турбостратной структуры однокомпонентных углеродных материалов в графитовую в результате графитации их термоЭДС уменьшается по абсолютной величине и меняет знак на отрицательный. Примером графитирующего материала может служить карбонизованный под давлением высокотемпературный пек, в неграфитирующего – углеродное волокно ВМН-4.

Изменение их термоЭДС при высокотемпературной обработке показано на рис. 3,а. После первого цикла ПКТ термоЭДС пековой матрицы меняет знак на отрицательный при более низких температурах обработки, чем термоЭДС кокса из пека, обработанного в свободном состоянии. В то же время величина термоЭДС комбинированной матрицы положительна и не уменьшается при увеличении температуры обработки от 2100 до 2800 °С (см. рис.3, кривые 2, 3). Однако уже после двух циклов ПКТ характер зависимости термоЭДС комбинированной матрицы от температуры обработки существенно изменяется (см. рис. 3,б), указывая на увеличение графитируемости матрицы по сравнению с матрицей после одного цикла ПКТ. Наконец, после пяти циклов ПКТ различия в величинах термоЭДС пековой и комбинированной (с различным содержанием пироуглерода) матриц при всех температурах обработки практически исчезают (см. рис. 3,в).

Отметим, что при увеличении числа циклов ПКТ способность к графитации чисто пековой матрицы уменьшается, а комбинированной – увеличивается, причем в тем большей степени, чем больше содержание пироуглерода в каркасе композита.

Более наглядно влияние предварительного пироуплотнения на графитируемость матрицы I Л-композитов прослеживается при анализе зависимости термоЭДС матрицы после обработки при 2800 °С от содержания пироуглерода в каркасе композитов (рис. 4). Как следует из приведенных данных, комбинированная матрица, в отличие от чисто пековой, после первого цикла ПКТ имеет турбостратную структуру,

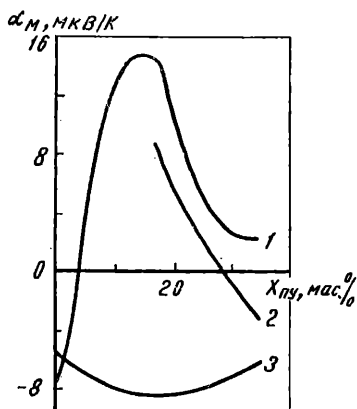


Рис.4. Зависимость расчетных значений термоэдс матрицы $1D$ - композитов после первого (1), второго (2) и пятого (3) циклов ПКТ от содержания пироуглерода в каркасе композитов

причем степень совершенства слоев уменьшается при увеличении содержания пироуглерода в каркасе композитов. Однако после пяти циклов ПКТ матрица становится графитированной, а ее термоЭДС практически не зависит от содержания пироуглерода.

Полученные результаты можно объяснить на основе эффекта наследования. Структура углерода из пека формируется под сильным влиянием поверхности наполнителя. Известно, что относительно гладкая поверхность наполнителя, такая как у волокон на основе ПАН, приводит к формированию выраженной слоистой структуры кокса, который хорошо графитируется при высокотемпературном нагреве [10-15].

Уплотнение композитов пироуглеродом при температурах примерно 1000°C приводит, как известно [14], к образованию равномерно распределенного покрытия на углеродных волокнах. Если предположить, что пироуглерод образует равномерные цилиндрические слои плотностью примерно 2 г/см^3 , а радиус филамента волокна ВМН-4 примерно 8 мкм , то расчетная толщина покрытия составит 1-2 мкм при содержании пироуглерода в каркасе $1D$ -композитов 17-35 мас. %.

Тонкие пироуглеродные покрытия образуют микрорельеф на поверхности углеродных волокон, что приводит к ухудшению микро-текстурированности и графитируемости углерода из пека, формирующегося вблизи поверхности волокна [12-15]. После пропитки пеком и карбонизации под большим давлением (до 100 МПа) при наличии на

волоконе пироуглеродных покрытий в объеме матрицы образуется характерная структура с преимущественной ориентацией графитоподобных слоев перпендикулярно осям углеродных волокон [12-15]. Формирование пековой матрицы при последующих циклах ПКТ происходит на поверхности кокса, сформированного из пека в предыдущих циклах [14]. Это приводит к тому, что структура последовательно образующихся после соответствующего числа циклов ПКТ слоев пековой матрицы крайне неоднородна и изменяется от цикла к циклу.

Следует ожидать, что влияние на пек структуры поверхности волокна или пироуглеродной пленки на нем должно ослабляться при увеличении числа циклов. Действительно, микроструктура пековой матрицы после одного-двух циклов ПКТ существенно различается в образцах композитов, содержащих углеродное волокно без покрытия и с пироуглеродным покрытием различной толщины, и практически неразличима после пяти циклов. Следует отметить, что в последнем случае, несмотря на близость средних характеристик микроструктуры, происходит существенное ее изменение при удалении от поверхности волокна. Вблизи поверхности волокна без покрытия углерод из пека имеет более совершенную микроструктуру по сравнению с коксом из пека, карбонизованного в свободном состоянии, однако по мере удаления от поверхности волокна микроструктура становится все менее совершенной. Напротив, вблизи поверхности волокна с пироуглеродным покрытием углерод из пека имеет крайне несовершенную микроструктуру, которая совершенствуется при удалении от поверхности пироуглеродной пленки.

Установлено, что эффект наследования оказывает влияние не только на микроструктуру матрицы, образующейся из пека, но и на ее надкристаллитную структуру и макроструктуру. Вывод об изменении микроструктуры косвенно следует из того, что под влиянием наполнителя значительно изменяется графитируемость матрицы. Структура трещин, образующихся в УУК, также определяется надкристаллитной структурой матрицы и ее неоднородностью [11, 12, 15]. Все указанные особенности структуры могут оказывать существенное влияние на физико-химические свойства композитов, и их необходимо учитывать при разработке УУК и оценке их эксплуатационных параметров. Для количественных оценок макроструктуры и надкристаллитной структуры композитов необходимо, кроме термоЭДС, привлекать дополнительные методы исследования электронных свойств, чувствительных к указанным особенностям структуры.

Список литературы

1. Loebner E.E. // Phys. Rev, 1956. Vol. 102. N 1. P. 46-57.
2. Spain I.I., Ubbelohde A.R., Young D.A. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1967. Vol. 262. N 1128. P. 345-386.
3. Плечев В.И., Шулепов С.В. // Изв. вузов. Физика. 1965. № 5. С. 90-93.
4. Robson D., Assabhy F.Y.I., Ingram D.J.E. // J. Phys., 1972. Vol. 5. N 1. P. 169-179.
5. Klein C.A. // Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P.L. Walker / N.Y.: Dekker. 1966. Vol. 2. P. 225-256.
Blackman L.C.F., Dundas P.H., Ubbelohde A.R. // Proc. Roy. Soc. 1960. Vol. 255. N 1282. P. 293-306.
Левинтович И.Я., Котосонов А.С. // ФТТ. 1989. Т.31. Вып. 1. С. 292-294.
8. Иванов В.А., Байтингер Е.М. // Вопросы физики тв. тела. Челябинск: ЧПИ, 1981. С. 9-14.
9. Hishiyama Y., Inagaki M., Kimura S. et. al. // Carbon. 1974. Vol. 12. N 3. P. 249-258.
10. Zimmer J.E., White J.L. // Carbon. 1983. Vol. 21. N 3. P. 323-324.
11. Fitzer E., Hütner W. // J. Phys., D. 1981. Vol. 14. N 3. P. 347-374.
12. Gebhardt J.J. // 14th Bienn. Conf. on Carbon Univ. Park. Pennsylvania. 1979. P. 234-235.
13. Marsh H., Forrest M. // 15th Bienn. Conf. on Carbon. Pennsylvania. 1981. P. 270-271.
14. Fitzer E., Gkogkidis A., Heine M. // High Temp. - High. Press. 1984. Vol. 26. N 4. P. 363-392.
15. Stover E.R., D'Andrea J.F., Bolinger P.N. et. al. // 13th Bienn. Conf. on Carbon. Irvine. 1977. P. 166-167.

УДК 661.66.3

Ю.С.Виргильев, Е.И.Куроленкин

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Многообразие физических свойств углеродных конструкционных материалов (УКМ) обусловлено особенностями их структуры на раз-
60

ных ее уровнях: электронном, кристаллическом, надмолекулярном, микро- и макроскопическом.

Формирование структуры графита начинается на стадии полимеризации органополимеров, когда происходит не только рост макромолекул, но и их взаимодействие. При этом в зависимости от исходных продуктов и условий полимеризации могут возникать различные надмолекулярные структуры с образованием границы раздела между этими структурами и полимеризующимся раствором. Ее образование приводит к объединению первичных надмолекулярных образований в комплексы и формированию на их протяженных границах более ориентированных структур, образующих ячейки. Таким образом идет упорядочение на более высоких ступенях структурной иерархии. Воздействуя на структурные уровни материала различными технологическими приемами, можно управлять его свойствами в широких пределах. В данной работе предложено описание структурных уровней УКМ и сделана попытка оценить их вклад в свойства этих материалов.

Электронная структура. В графите каждый атом углерода в слое располагается под центром правильных гексагонов соседнего верхнего слоя, причем порядок упаковки характеризуется определенным чередованием углеродных слоев. Внутри каждого слоя атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и соединены прочными ковалентными связями. Из четырех валентных электронов три участвуют в образовании σ -связей, а четвертый участвует в образовании π -связи. Слои представляют собой систему сопряженных связей углерода, благодаря чему графит обладает рядом специфических свойств, в частности высокой теплопроводностью. Расстояние между слоями достаточно велико, и атомы в этом направлении соединены слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями, что обуславливает высокую анизотропию физических свойств графита [1].

Кристаллическая структура. В УКМ пространственное распределение атомов в зависимости от природы материала и способов его получения изменяется в широких пределах: от полностью хаотического до высокоупорядоченного. Неграфитированный углерод состоит из плоских полимеризованных слоев атомов гексагонального строения, уложенных небольшими пакетами, внутри которых отсутствует азимутальная упорядоченность между слоями. Характер взаимного расположения таких пакетов определяет возможность роста и структурного совершенствования (графитации) углерода при высокотемпературной обработке.

На основании энергетического анализа высказано предположе-

ние о наличии в турбостратном углероде четырех подструктур, две из которых найдены в низкотемпературном пироуглероде путем разделения "двухкомпонентных" рефлексов (002) [2]. Сильно развитые поперечные связи между углеродными сетками, структурная пористость, граница структурных областей и другие устойчивые дефекты, свойственные углеродным материалам, затрудняют перетрупировку структурных элементов при формировании графитовой структуры.

Конгломераты из нескольких достаточно крупных плоских углеродных слоев с большим количеством изгибов, вакансий и их групп, образуют кристаллиты. Последние при термообработке легко укрупняются, образуя упорядоченную структуру графита с внебазисными двойниками (псевдодвойники) из-за полигонизации статистически расположенных краевых дислокаций в предкристаллизационный период (до 2400 К) вследствие термического воздействия на углеродный (графитирующийся) материал. При дальнейшем совершенствовании структуры происходит термический сброс двойниковых образований который носит в основном кооперативный характер – типа мартенситного превращения. Этот процесс может протекать ступенчато, проходя через дискретные углы, соответствующие рациональным углам, отвечающим максимумам на кривых зависимости энергии границы от угла наклона [3].

Степень упорядочения структуры графита обычно характеризуется средним значением размеров кристаллитов и распределением кристаллитов по размерам. Так, американский анизотропный графит на основе высокоанизометричного игольчатого кокса наряду с высоким средним значением размеров кристаллитов ($L_c = 100$ нм) имеет широкий интервал их размеров – от 40 до 140 нм [4]. У высокопрочного изотропного графита с непрокаленным коксом-наполнителем размеры кристаллитов распределены в более узком интервале значений. Размеры кристаллитов, из которых состоит частицы наполнителя, их преимущественная ориентация (текстура), а также дефекты (микропоры) между ними обуславливают, в первую очередь, анизотропию свойств материала. Воздействуя различными физическими факторами (температурой, давлением и др.), можно менять в широких пределах взаимную ориентацию кристаллитов и их сростков, то есть регулировать анизотропию свойств материала степенью совершенства его кристаллической структуры, а следовательно, варьировать его важнейшие физические характеристики [5].

Надмолекулярная организация. Совокупность кристаллитов в кристаллообразованиях и ориентация этих кристаллообразований

Рис.1. Схематическое строение кристаллообразования:

L_p – диаметр кристаллообразования, равный расстоянию между границами изгиба, без учета малоугловых границ;
 L_a – диаметр областей когерентного рассеяния;

L_c – высота упаковки параллельных базисных плоскостей без учета ошибок их чередования;

l_c – высота идеальной упаковки базисных плоскостей

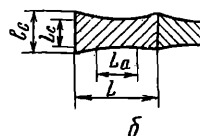
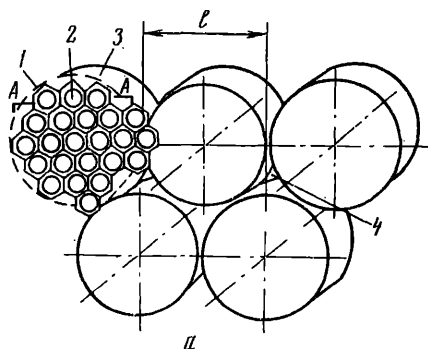
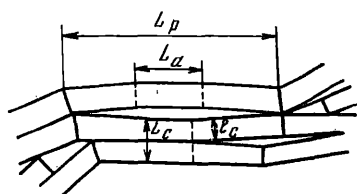


Рис.2. Схема упаковки элементов надмолекулярной организации УММ (а):

1 – область когерентного рассеяния; 2 – кристаллит (б);
 3 – кристаллообразование; 4 – пора: L_a – диаметр областей когерентного рассеяния; L_c – высота упаковки параллельно уложенных гексагонов без учета их искажения (область когерентного рассеяния); $L = L_a / (1 - \mu)$ – истинный размер кристаллитов в базисной плоскости с учетом величины их искажения (μ); l – истинный размер кристаллообразований в базисной плоскости; l_c – размер краевой границы кристаллитов (параметр Порода)

друг относительно друга в объеме материала образуют надмолекулярную структурную организацию (НМО) (рис.1) [6].

Методом трансмиссионной электронной микроскопии в образцах мелкозернистого графита типа МПГ на основе непрокаленного нефтяного кокса выявлены области с плотной укладкой параллельных базисным плоскостям слоев разноразмерных кристаллитов [7]. При этом соседние кристаллиты могут быть развернуты вокруг оси "с". Наряду с этими областями авторы отмечают области, в которых параллельность укладки слоев нарушена несплошностями в виде трещин. Такие области, по-видимому, представляют собой части кристаллообразований, дезориентация которых в пространстве обуславливает микроанизотропию свойств графита.

Рассмотренное выше схематическое строение кристаллообразования характеризуется параметрами, относящимися лишь к сплошной углеродной матрице (см.рис.1). Вместе с тем важную, а в ряде случаев определяющую роль в формировании свойств УКМ играет структурная пористость, обусловленная неплотной упаковкой кристаллообразований в их сростке. Последняя, в свою очередь, обусловлена искажением периферийных слоев кристаллообразований.

Содержание в УКМ структурной пористости, являющейся неотъемлемой частью структуры, зависит от природы исходного сырья и условий получения материалов. Она составляет от 1% для высокоориентированных пироуглеродов до 25-30% для низкосоввершенных по структуре стеклогуглеродных материалов.

Схема упаковки элементов НМО УКМ (рис.2) [8, 9] качественно согласуется со схематическим строением кристаллообразования (см.рис.1). Кроме указанных на рис. 2, НМО характеризуют следующие параметры: ℓ_p - средний размер структурной поры (параметр гетерогенности по Породу); ℓ_d - средний диаметр кристаллообразований, равный расстоянию между соседними структурными порами, без учета малоугловых границ; структурная пористость.

В процессе структурирования материалов при термообработке происходит деструкция первичной структуры: рост и упорядочение кристаллитов с последующей их сшивкой в новые кристаллообразования. При этом первичная НМО деформируется, что отражается в изменении параметра искажения (μ), а также количества и формы структурных пор. Так, у всех графитирующихся углерод-углеродных композиций на основе дисперсных наполнителей форма пор меняется от сферической до сплюсненной (дискообразной); в коксов - от игольчатой до сферической; у неграфитирующихся стеклогуглеродов -

от сферической до эллипсоидной [8]. Глубина и скорость протекания этих процессов определяются типом исходной структуры, формирующейся на стадии полимеризации и последующей графитации, а также способом воздействия на эту структуру. Например, принужденная ориентация графитоподобных слоев путем приложения давления на стадии карбонизации приводит к превращению неграфитирующегося стеклогуглерода в графитирующийся, что позволяет получить материал, по структуре и свойствам близкий к монокристаллическому графиту – квазимонокристалл [10].

Микроструктура. Различная пространственная укладка кристаллообразований приводит к формированию элементов более высокого структурного уровня – микроструктуры. Их форма в зависимости от характера сопряжения и ориентации кристаллообразований может изменяться от пачечной до линейно-протяженной (струйчатой) и сферической (сферолитовой). Так, в английских реакторных графитах выявлены четыре типа таких сложных структурных единиц [8].

Два из них (рис.3, типы I, II) представляют собой частицы, обладающие высококристаллической структурой, близкой к монокристаллам, третий (см. рис.3, тип III, а) – частицы игольчатой формы, которые, ориентируясь параллельно друг к другу, образуют в материале зоны повышенной анизотропии. Высказывается предположение, что данные частицы являются нитевидными кристаллами, причем круговое сечение в поперечнике в них образуется путем "свертывания" базисных плоскостей. Возможна также и призматическая форма частиц (см. рис.3, тип III, б). Частицы типа IV имеют форму розетки, поверхность которой образована из частиц III, а или III, б (см. рис.3). При этом в центре такой розетки материал слабо графитирован.

С применением иммерсионной микроскопии в работе м.В.Аверинной и Н.Д.Кусакина установлены различные типы микроструктуры в коксах: струйчатая, подобная рассмотренным выше частицам игольчатой формы, и сферолитовая. Последняя в зависимости от особен-

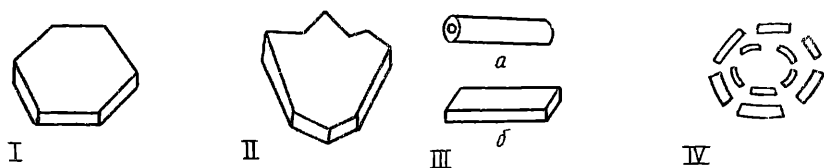


Рис.3. Основные типы структурных элементов графита [6]

ностей пиролиза нефтяного сырья может различаться внутренним строением (рис.4). Одна из разновидностей сферолитов представляет собой полость, образованную жестким каркасом из концентрических углеродных слоев (см.рис.4, б), другая – совокупность расходящихся из центра лучей, сложенных из параллельно упакованных графитоподобных слоев и разделенных "мягкой" фракцией (см.рис.4,а). Разновидность сферолита, изображенная на рис. 4, в, объединяет обе предыдущих. Описанное строение сферолитов подтверждено трансмиссионными электронно-микроскопическими исследованиями [?].

В зависимости от природы реагентов, скорости кристаллизации полимеров, давления, температуры, вида и способа введения катализаторов и других из перечисленных сложных структурных единиц образуются более сложные протяженные структурные образования – микрозерна (рис.5).

Структура нефтяных коксов, широко используемых в качестве наполнителей для производства многих марок отечественных УМ, состоит из сопряженных друг с другом сложных структурных единиц: струйчатых и сферолитовых образований. Такая структура, например, в игольчатом коксе КЗИ, проявляется в виде волокнистых образований, которые, сопрягаясь друг с другом, образуют губчатое тело, покрытое высокоориентированными (пластинчатыми) элементами структурного каркаса [11]. Эти комплексы, в свою очередь, составляют образования более высокого структурного уровня ("жгуты" и др.).

При высокотемпературной обработке кокса его структурные составляющие (глобулы, струйки, сферулы и др.) под влиянием внутренних микронапряжений деформируются и разрушаются (коллапсируют) с последующей переориентацией и сшивкой образующихся при этом свободных кристаллообразований. Так, для сферул типична тенденция к их расщеплению в радиальном направлении и развитию последующей периодичности в расположении взаимодействующих элементов деструктурированных сферул. Эти процессы сопровождаются уплотнением углеродного вещества, перераспределением пористости в материале и развитием в связи с этим характерных усадочных трещин, ориентированных параллельно плоскостям ячеек, образующих графитовую (в данном случае слоисто-пачечную) структуру.

Формирование многоступенчатой структурной иерархии наблюдается и у стеклоуглеродов [12, 13]. Для них характерна глобулярно-ячеистая структура. Ее первичными элементами являются низкосовременные слабо связанные между собой (по базисным плоскостям)

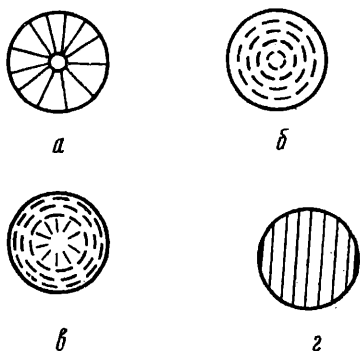


Рис. 4. Структура основных разновидностей сфероидитов в коксах (согласно работе м.В.Авериной и Н.Д.Кусакина): а - радиально-лучистая; б - параллельная поверхности; в - радиально-лучистая с пироуглеродным поверхностным слоем; г - параллельно-пластинчатая

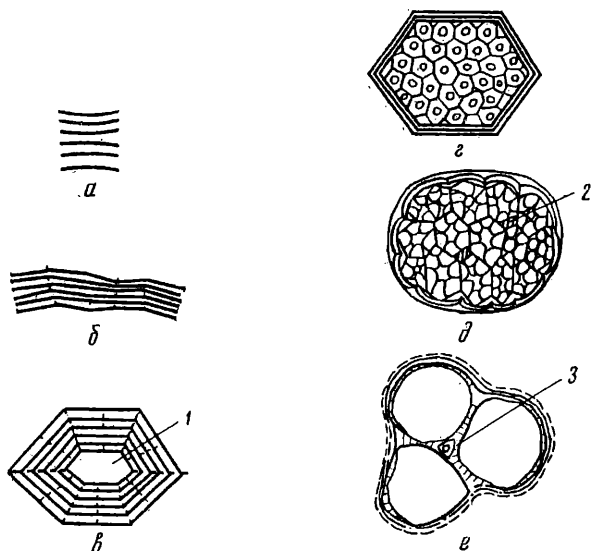


Рис. 5. Структурные элементы надмолекулярной организации УМК:

а - кристаллит (условно-дискретная структурная единица); б - кристаллообразование (дискретная структурная единица); в - сопряженные кристаллообразования (сложная структурная единица); г - микрзерно (сопряженные сложные структурные единицы); д - макрзерно (сопряженные микрзерна) - аналог переходного слоя; е - макроячейка (сопряженные макрзерна и переходный слой): 1-3 - структурная пора, микро- и макропоры соответственно

тям составляющих их кристаллитов) деформированные глобулы-полиэдры и их "рои"-комплексы, ограниченные высокоориентированной микронапряженной пленочной структурной составляющей, образующей очертания структурного каркаса. Прочность каркаса в основном определяет и прочность такой структурной композиции, то есть самого материала. Нарушение целостности этого каркаса, например при полировке шлифа, приводит к релаксации напряжений: сжимающих в глобулах, растягивающих в плоскости пленочной компоненты. Следствием релаксации является деформация поверхности шлифа [14].

В материалах, получаемых пиролизом предельных углеводородов, в зависимости от условий синтеза могут формироваться любые из рассмотренных выше типы структурных элементов НМО. Так, пиролиз газообразных углеводородов и паров органических жидкостей дает в зависимости от их концентрации, температуры (900–1500 К) и вида подложки плотную изотропную пленку типа стеклоуглерода или сажу. При 2400 К осаждается слоистый продукт (пирографит), в структуре которого вырожденные глобулы проявляются в виде конусов роста, ориентированных в направлении, перпендикулярном плоскости осаждения.

Дополнительная термомеханическая (под давлением) обработка в интервале температур 2400–3300 К приводит к превращению всех типов структур в слоисто-набечные, близкие по структуре к монокристаллическому графиту [15].

Структура углеродных волокон представляет трехслойную упаковку. При послойном препарировании таких волокон с помощью электрохимического травления и последующем исследовании методом рентгеноструктурного анализа выявлены следующие структурные области: оболочка, характеризующаяся высокой степенью совершенства кристаллической структуры с межслоевым расстоянием 0,337 нм; промежуточный трехмернонеупорядоченный высокопористый слой; ядро с графитовой структурой с межслоевым расстоянием 0,343 нм [16].

Такая же многослойная структура волокна описана в работе [17]. Макроструктура. При получении УКМ по электродной технологии (наполнитель-связующее) зерна дисперсного наполнителя-кокса или другого углеродного компонента связывают между собой, используя в качестве связующего различные углеродсодержащие вещества.

Регулирование свойств получаемых таким образом углерод-углеродных композиций осуществляется подбором компонентов (наполнитель и связующее); методов предварительной их обработки (термические, химические и др.); способов и глубины диспергирования

наполнителя; условий формирования заготовок; режимов термообработки и др. Существенным при этом является обеспечение максимального приближения прочности связующего в твердой (закарбонизованной) фазе к прочности наполнителя. Это достигается прежде всего уменьшением толщины слоя связующего, скрепляющего частицы наполнителя, а также обеспечением максимальной адгезии компонентов композиции. Поскольку получаемые по электродной технологии материалы состоят из двух или более компонентов, то, согласно имеющимся в настоящее время представлениям, они могут рассматриваться как композиционные материалы (композиты) [17]. Одним из компонентов композита является матрица (непрерывная фаза), а вторым – наполнитель (частицы различной формы и размера). В зависимости от степени наполнения и способа осуществления этого процесса, от формы и характера ориентации частиц наполнителя в матрице и друг относительно друга, а также от типа матрицы и характера физико-химической связи компонентов композиты подразделяют на классы. Широкое распространение в настоящее время получили углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), представляющие собой изотропную углеродную матрицу (связующее) и армирующие ее углеродные волокна (наполнитель).

Наиболее характерной особенностью композитов является наличие в них на границе раздела структурных компонентов (матрица-связующее) переходного слоя (ПС). В литературе его называют также пограничным, межфазным слоем и рассматривают в качестве самостоятельного структурного элемента композитов.

Структура ПС представляется весьма сложной, поскольку на ее формирование, в отличие, например, от полимерных композиций, значительное влияние оказывает высокотемпературная обработка. В настоящее время структуру ПС представляют в виде 3-зонной модели [18]. В ней выделяют адгезионную зону (область, непосредственно контактирующую с наполнителем), образованную в результате совместного структурирования границ наполнителя и прилегающего к наполнителю и взаимодействующего с ним слоя матрицы; периферийную зону, образованную из ориентированных структурных элементов карбонизованной матрицы, формирующую ячеистый структурно-объемный каркас композиции; зону матрицы-остатка (внешний матричный слой), не участвующую в формировании ПС (рис.6).

Плотность адгезионной зоны ПС выше плотности остальных компонентов композиции, и ее кристаллическая структура более совершенна. Следует отметить, что при получении УУКМ углеродный на-

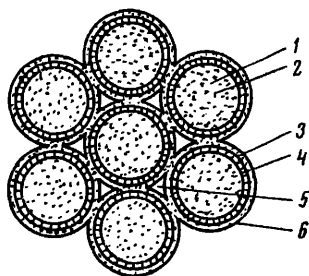


Рис.6. Модель макро-
структуры графита:
1 - зерно наполнителя;
2 - микропоры в зерне;
3, 4 - периферийная и
адгезионная зоны в пе-
реходном слое; 5 - меж-
зеренная пористость;
6 - внешний матричный
слой

полнитель оказывает существенное влияние на микроструктуру матрицы из пекового кокса, которая по типу симметрии становится аналогичной микроструктуре наполнителя [19].

Несмотря на небольшую толщину (доли или единицы микрометров), адгезионная зона играет определяющую роль в формировании прочности композиции. В адгезионной зоне ПС формируется связь между частицами наполнителя и матрицей, через которую передаются напряжения. Подбор способов формирования композиции определяет структуру и качество ПС.

Таким образом, целенаправленно изменяя структурную организацию углеродных материалов, управляя качеством ПС, комбинируя углеродные компоненты, выбирая схему армирования или вводя легирующие добавки, получают многочисленные классы УКМ, существенно отличающиеся своими свойствами, в том числе прочностными. Так, прочность УКМ и пропорциональный ему модуль упругости увеличиваются по мере приближения прочностей карбонизованного связующего и дисперсного наполнителя друг к другу, возрастания адгезии между ними, повышения гомогенности материала и, наконец, по мере усложнения композиций [20].

Многофазность строения УКМ проявляется в ступенчатом характере их неупругого деформирования, которое определяется пластическим деформированием отдельных структурных составляющих с образованием и развитием микротрещин (рассеянное разрушение), а также макротрещин при приближении к полному разрушению.

Из вышеизложенного следует, что различные структурные уровни, обуславливающие структурную иерархию УКМ, характеризуются наличием в каждом из них схожих по типу границ, формирующих структурный каркас микрогетерогенных областей и собственно материала. Отличительной особенностью этих границ является наличие в

них высокоплотных совершенных в кристаллографическом отношении высокоориентированных пленочных структурных составляющих. Структурный каркас, а также его отличительные особенности в каждом из структурных уровней определяют прочностные и другие макросвойства УКМ, а также вклад каждого из уровней в эти свойства и в характер их изменения при различных воздействиях. В этой связи исследование структуры и свойств переходных (межфазных) границ структурных областей различных структурных уровней в настоящее время представляется наиболее важным направлением поиска и разработки перспективных технологий получения УКМ.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справочник/ Под ред. Соседова В.П. М.: Металлургия. 1975. 336 с.
2. Нагорный В.Г., Шевенкова Н.В.// химия твердого топлива. 1988. № 6, С.132-135.
3. Нагорный В.Г. Конструкционные материалы на основе углерода// Науч.тр./НИИграфит. 1980. № 15. С.32-46.
4. Engle G.R.//Carbon. 1974. Vol.12. P.291.
5. Искусственный графит/ Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И. и др. М.: Металлургия. 1986. 272 с.
6. Thrower R.//Carbon. 1971. Vol.9. P.265-277.
7. Трансмиссионное электронно-микроскопическое исследование структурных изменений в поликристаллическом конструкционном графите после высокотемпературного облучения/ Платонов И.А., Гурович Б.А., Штромбах Я.И и др. М.: Институт атомной энергии, 1985. 37 с.
8. Куроленкин Е.И., Виргильев Ю.С.// химия твердого топлива. 1980. № 5. С.77-86.
9. Куроленкин Е.И., Виргильев Ю.С. Аппаратура и методы рентгеновского анализа// Науч.тр./НИИграфит. 1978. Вып.20. С.49-57.
10. Конструкционные материалы на основе графита/ Винников В.А., Котосонов А.С., Фролов В.И. и др. //науч.тр./НИИграфит. 1971. Вып.6. С.14-16.
11. Ибраев С.О., Куроленкин Е.В., Шипков Н.Н.// Цветные металлы. 1988. № 12. С.36-38.
12. Куроленкин Е.И., Лопатко О.С., Хакимова Д.К. и др.// ДАН СССР. 1981. Т.257. № 6. С.1398-1400.

13. Куроленкин Е.И., Лопатто Ю.С., Хакимова Д.К., и др.// Химия твердого топлива. 1982. № 4. С.11-118.
14. Куроленкин Е.И., Муравьева Е.В., Захаров Ю.А.// Цветные металлы. 1988. № 3. С.49-50.
15. Лопатто Ю.С.// ДАН СССР. 1985. Т.280. № 3. С.637-642.
16. Куроленкин Е.И., Чугунова Т.К. Углеродные материалы. М.: Металлургия. 1989. 106-110 с.
17. Волков Г.М., Кнороз Л.И.// ДАН СССР. 1972. Т.205. № 6. С.1382-1384.
18. Структура и свойства композиционных материалов/ Портной К.Н., Салибеков С.Е., Светлов И.А. и др. М.: Машиностроение, 1979. 256 с.
19. Структура и свойства углеродных материалов/ Кулаков В.В., Непрошин Е.И., Куроленкин Е.И. и др.// Науч.тр./НИИГрафит. 1987. С.37-43.
20. Куроленкин Е.И., Виргильев Ю.С., Демин А.В. и др.// Коллоидный журнал. 1987. Т.XLIX. № 1. С.25-31.

УДК 661.66.81+661.66.3

Э.Ю.Лукина, С.И.Фокин, Г.В.Загайнова, В.В.Кулаков

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ КОМПОЗИТОВ ТИПА ТЕРМАР

Тепловое расширение углеродных материалов наряду с прочностными и упругими характеристиками определяет их напряженное состояние и работоспособность.

Исследовали тепловое расширение материалов типа Термар, используемых главным образом в качестве фрикционных дисков тормозных систем, в интервале температур 196-2000°C. Более подробные исследования проводили при температурах 20-600°C.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли в вертикальном кварцевом dilatометре с помощью пружинных индикаторов часового типа. Погрешность определения составляла не более $\pm 0,1 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$.

Материалы типа Термар - слоистые композиты с пековой матрицей на основе углеродных волокон и тканей, используемых отдельно и в разных сочетаниях в качестве наполнителя. Следствием слоистой структуры является анизотропия свойств всех материалов

этого типа, соответствующая анизотропии свойств армирующих наполнителей: большая анизотропия свойств волокна обуславливает большую анизотропию свойств композита, меньшая анизотропия свойств ткани — пониженную анизотропию его свойств.

На рис. I видно, что увеличение в наполнителе доли ткани за счет уменьшения доли волокна приводит к росту ТКЛР композита в направлении, параллельном плоскости армирования, и к его уменьшению в перпендикулярном направлении, а следовательно, к снижению анизотропии ТКЛР композита. Значения ТКЛР материала на основе волокна и материала на основе ткани являются крайними точками, ограничивающими эту зависимость.

Анизотропия ТКЛР композитов типа Термар уменьшается в по-

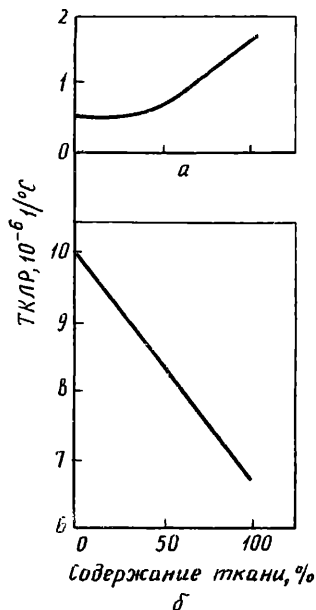


Рис. I. Зависимость ТКЛР при 20–600°C композитов типа Термар от соотношения ткани и волокна в направлениях:
а — параллельном плоскости армирования;
б — перпендикулярном плоскости армирования

следовательности, зависящей от вида наполнителя, например: волокно ВПР-19С, смесь волокон ВПР-19С и ВМН-4, волокно ВМН-4, комбинация волокна ВПР-19С и ткани ТГН-2м, ткань ТГН-2м. Величина ТКЛР в зависимости от вида наполнителя изменяется параллельно плоскости армирования почти в четыре раза, а в перпендикулярном направлении — примерно на 40%. Характерно, что при этом температурный коэффициент объемного расширения исследуемых материалов в интервале 20–600°C уменьшается очень незначительно (от $11 \cdot 10^{-6}$ до $10,5 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$).

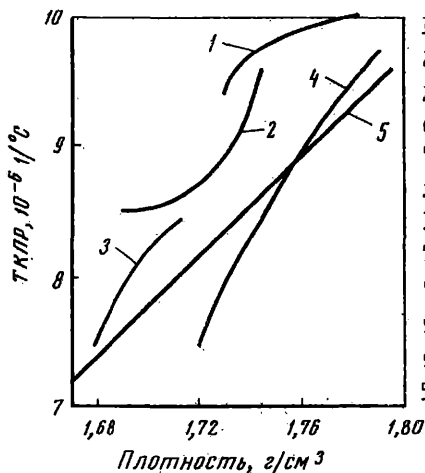


Рис.2. Зависимость ТКЛР при 20-600°С в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, от плотности композитов типа Термар с различными наполнителями:

1 — волокно ВПР-19С и ткань ТОПАН-У; 2 — волокно ВПР-19С и ткань из волокна ВМН-4; 3 — ткань ТОПАН-У; 4 — пресс-плетение из волокна ВМН-4; 5 — волокно ВМН-4А

В направлении, перпендикулярном плоскости армирования, значительное влияние на ТКЛР композита оказывает матрица. Характерными дефектами лаковой матрицы в карбонизованном материале являются расслоения, нередко снижение ТКЛР в этом направлении. Следствием такого влияния является зависимость ТКЛР в перпендикулярном направлении от плотности композита (рис.2), которая прослеживается для всех исследованных композитов в широком интервале плотностей (1,66-1,78 г/см³). Это означает, что характер межслоевых дефектов, влияющих на ТКЛР, аналогичен при применении и волокна, и ткани, и пресс-плетений, и ткани в сочетании с волокном.

Следовательно, изучение зависимостей теплового расширения от технологических параметров необходимо проводить на образцах с одинаковой плотностью или с учетом этого показателя.

Исследовано влияние ряда технологических параметров на ТКЛР композитов. Наиболее интересна его зависимость от соотношения в наполнителе волокон, в частности ВМН-4 и ВПР-19С. Так как ТКЛР волокна ВМН-4 по сравнению с волокном ВПР-19С имеет меньшую анизотропию, с повышением его доли ТКЛР композита уменьшается в направлении, перпендикулярном плоскости армирования.

Образцы, отпрессованные с использованием разных партий волокна, вследствие различия плотности отличаются по уровню ТКЛР примерно на 10%, однако зависимость уровня ТКЛР от содержания ВМН-4 в перпендикулярном направлении сохраняется (рис.3).

В процессе получения материалов типа Термар их свойства

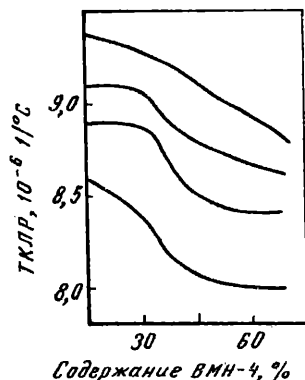


Рис.3. Зависимость ТКЛР при 20–600°C образцов композитов в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, от соотношения волокон ВМН-4 и ВПР-19С, взятых из разных партий

меняются. Результаты исследований показали, что ТКЛР от передела к переделу возрастает: наименьшие значения ТКЛР имеет композит после карбонизации, пекопропитка повышает ТКЛР в обоих направлениях на 20–30%, примерно в такой же степени увеличивается ТКЛР в результате пироуплотнения. Таким образом, на конечной стадии получения материала ТКЛР оказывается примерно в два раза выше, чем после карбонизации.

Материалы типа Термар можно применять и при высоких температурах. Исследование теплового расширения при высоких температурах (до 2000°C) проводили в направлении, параллельном плоскости армирования, на композитах Термар-ДФ (наполнитель — волокно ВПР-19С) и Термар-ТД (наполнитель — волокно ВПР-19С и ткань ТГП-2М). Данные статистической обработки полученных результатов показали незначительную (примерно 10%) вариацию ТКЛР ($10^{-6}1/^\circ\text{C}$) в этом направлении:

Температура, °C	Термар-ДФ	Термар-ТД
20–1000	0,70	0,80
20–1500	1,20	1,45
20–2000	1,45	1,70

При высоких температурах сохраняется закономерность повышения ТКЛР в направлении армирующего слоя при введении в материал ткани.

Температурные коэффициенты объемного расширения композитов при 1000°C, рассчитанные по ТКЛР, не превышают $12 \cdot 10^{-6}1/^\circ\text{C}$.

При сравнении композитов типа Термар с композитами других типов, армированными высокомодульным углеродным волокном, было

установлено, что уровень ТКЛР ($10^{-6} \text{I}/^\circ\text{C}$) в плоскости армирования одинаков для этих композитов, независимо от вида матрицы:

Температура, $^\circ\text{C}$	Бек	Смола ЛБС	Смола ЛБС + пироуглерод
20-1000	0,70	0,70	0,70
20-2000	1,45	1,40	1,50
-196-20	-0,70	-0,70	-0,75

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что композиты типа Термар имеют существенную анизотропию ТКЛР, которая повышается при применении в качестве наполнителя волокна и снижается при использовании ткани. В случае применения наполнителей смешанного типа ТКЛР композитов в обоих направлениях зависят от соотношения компонентов в наполнителе. Кроме того, в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, ТКЛР композитов зависят от их плотности, что является следствием влияния межслоевой дефектности матрицы.

УДК 661.666.2+661.665.1

С.А.Ситников, А.В.Кулифеев, Л.А.Машкович, В.С.Мельников

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФАЗЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА УГЛЕРОДА В КРЕМНИИ НА ПРОЧНОСТЬ СИЛИЦИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА

В настоящее время материалы на основе карбида кремния, в том числе и силицированные графиты, широко применяются в промышленности. Однако использование их в качестве конструктивных элементов сдерживается сравнительно невысокими прочностными характеристиками ($\sigma_p = 40-50 \text{ МПа}$, $\sigma_{\text{изг}} = 90-110 \text{ МПа}$) [1].

Известно, что прочность материалов на основе карбида кремния зависит главным образом от содержания карбидной фазы [1, 2].

Было изучено влияние содержания карбида кремния на свойства карбидокремниевых материалов с высокими физико-механическими характеристиками и с содержанием карбида кремния от 80 до 90%.

Предположили, что изменение прочности на изгиб зависит от внутренних напряжений. Как известно, при затвердевании кремний увеличивает свой объем, что может приводить к возникновению внутренних напряжений. Обычно после силицирования углеродные заготовки увеличивают свой объем. При силицировании исследуемого материала объем изделия практически не изменяется. Следовательно,

при увеличении содержания свободного кремния в материале должны расти внутренние напряжения и уменьшаться значения прочности на изгиб.

Однако функциональной зависимости между содержанием карбидной фазы и прочностью материала на изгиб обнаружить не удалось. Как видно из таблицы, суммарное содержание свободного кремния в материале (a_{Si}) не оказывает существенного влияния на прочность. Значит, кремний ведет себя в данном материале необычно, не как чистый кремний.

Основные физико-механические характеристики и фазовый состав образцов

Плотность, г/см ³	Динамический модуль упругости, ГПа	Прочность на изгиб, МПа	Пористость, об.%	Содержание SiC , мас.%	a_{Si} , мас.%	a_{TP} , мас.%	a_{TP}/a_{Si} , %
2,85	297,2	223,6	6,4	83,9	15,9	5,2	32,7
2,85	275,2	245,4	6,4	83,6	16,4	6,8	41,4
2,98	288,4	223,3	2,4	84,5	15,3	5,1	26,8
2,97	300,4	182,0	2,5	88,0	11,4	1,8	15,8
2,83	303,2	171,3	8,7	89,3	10,4	1,9	18,3
2,99	303,7	130,5	1,8	83,7	16,1	1,2	7,5
3,02	304,1	150,6	1,4	85,6	14,4	1,3	9,0
2,97	303,3	203,7	3,0	85,8	14,0	2,9	20,7
2,93	301,3	143,4	4,6	86,5	13,3	2,2	16,5

П р и м е ч а н и е. Содержание свободного углерода колебалось от 0 до 0,6%.

В результате пропитки углеродной основы расплавленным кремнием получается трехфазный материал, основной фазой которого является карбид кремния. Содержание и наличие свободного кремния и углерода зависят от природы углеродной основы, режимов пропитки. Очевидно, чем меньше в материале кремния и углерода, тем ближе он по свойствам к карбиду кремния. Однако предельное содержание свободного кремния, при котором еще обеспечиваются технологичность и стабильность процесса, составляет 8-10 мас.%, а при изготовлении крупногабаритных изделий - достигает приблизительно 15 мас.% [2].

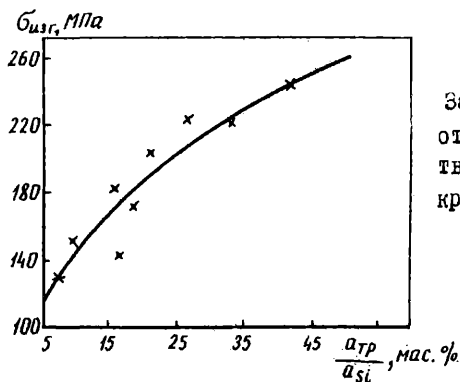
Свободный кремний содержит в своем составе фазу твердого раствора углерода в кремнии ($a_{\text{тр}}$), что было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа.

Используя тот факт, что твердый раствор углерода в кремнии в отличие от чистого кремния взаимодействует с 40%-м раствором NaOH только при температуре примерно 100°C , было определено содержание этой фазы в образцах с различным значением $\sigma_{\text{изг}}$.

Отношение содержания фазы твердого раствора углерода к содержанию всего кремния ($a_{\text{тр}}/a_{\text{Si}}$) хорошо коррелируется с прочностью образцов на изгиб. Экспериментальные данные представлены в таблице и на рисунке.

Получено корреляционное уравнение ($r=0,92$), связывающее прочность материала на изгиб и соотношение содержания фазы твердого раствора углерода в кремнии и всего свободного кремния

$$\sigma_{\text{изг}} = 337,6 \left(\frac{a_{\text{тр}}}{a_{\text{Si}}} \right)^{0,365}.$$



Зависимость прочности на изгиб от соотношения содержания фазы твердого раствора углерода в кремнии и свободного кремния

В результате проделанной работы установили, что увеличение содержание твердого раствора углерода в кремнии приводит к уменьшению внутренних напряжений, следовательно, можно предположить, что наличие твердого раствора изменяет термодинамический коэффициент сжимаемости и расширяемости кремния. Для получения высоких значений прочности на изгиб необходимо изготовить материал в максимально высоким содержанием фазы твердого раствора углерода в кремнии.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Гаршин А.П., Карлин В.В., Олейник Г.С. Конструкционные карбидокремниевые материалы. Л.: машиностроение, 1975. 62 с.
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: металлургия, 1977. С.174-181.

УДК 661.66+539.26+620.1.

Б.Я.Кокушкин, А.С.Бакман, Г.А.Кравецкий, В.И.Костинов,
А.Н.Шуршаков

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СТРУКТУРЕ УГЛЕРОДА ПОСЛЕ ЕГО ПРОПИТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ РАСПЛАВАМИ

В зависимости от функционального назначения деталей из углеродных материалов при силицировании последних вводят тугоплавкие легирующие добавки (молибден, ниобий, гафний, тантал, титан и др.), которые повышают эрозионную стойкость силицированных углеродных материалов при высокотемпературной эксплуатации в окислительных средах, увеличивают прочностные характеристики и газоплотность. Согласно сертификатам на материалы, в состав таких добавок (в том числе и в технический кремний) входят в качестве примесей (до 1,5%) железо, алюминий, кальций. В ряде случаев для увеличения степени пропитки в шихту можно ввести легкоплавкие металлы (висмут, свинец, олово, кадмий [1-3]), которые снижают температуру плавления расплава и повышают степень его перегрева при традиционных температурах жидкофазной пропитки (1750-1950°C), что, в свою очередь, в результате уменьшения угла смачивания углеродных материалов расплавом [1] повышает степень пропитки подложки расплавом.

В момент пропитки температура перегрева легкоплавких составляющих расплава равна для: висмута - 1480-1680°C; свинца - 1420-1620°C; олова - 1520-1760°C; кадмия - 1430-1630°C. С учетом этого, а также своеобразных условий пропитки (вакуум, относительная продолжительность) следует ожидать, что указанные добавки к окончанию пропитки можно частично вывести из системы в газовую фазу, что не оказывает заметного влияния на свойства конечного продукта.

Изучали распределение элементов в структуре графита ПРОГ-2400 после его пропитки многокомпонентными расплавами. Пропитку графита проводили жидкофазным способом, причем в качестве шихты для образования расплава использовали кремний кристаллический марки КрО (ГОСТ 2169-69), а в качестве металла — добавки (технически чистые отечественные металлы). Расшифровку образуемых в порах углеродного материала фаз проводили путем регистрации спектров дифракционного отражения на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием CuK_α — излучения.

Металлографические шлифы изготавливали с использованием алмазных аэрозолей на оборудовании фирмы "Струерс" (Дания). Распределение элементов в пористой структуре графита определяли на рентгеновском микроанализаторе MAP-2 с проведением фотосъемки поверхности шлифа в соответствующих сигналах на электронно-сканирующей системе ЭСС. При исследовании выявляли как распределение основных элементов (кремния, тантала, гафния), так и примесных, входящих в состав исходного кремния, железа, алюминия, кальция. Оптический металлографический анализ проводили на микроскопе "Неофот-32" фирмы "Карл Цейсс Йена" (ГДР).

Применительно к силицированному графиту метод микрорентгено-спектрального анализа позволяет прояснить характер ликвации элементов при затвердевании расплава кремния в порах углеродной подложки. На контактной поверхности раздела расплав-стенка поры в результате диффузии углерода и химического взаимодействия образуется карбид кремния, то есть расплав капсулируется оболочкой тугоплавкой фазы. По мере охлаждения системы подложка-расплав от рабочей температуры пропитки 1850–1950°C слой карбида кремния нарастает к центру поры, а при достижении температуры начала затвердевания кремния (1414°C) на гранях кристаллов карбида кремния (концентраторах энергии) начинается кристаллизация кремния. Присутствующие в техническом кремнии алюминий (температура плавления 660°C), дисилицид железа (1220°C) и кальций (850°C) находятся в жидком состоянии и растущим фронтом кристаллов отжимаются к центру включения.

Ранее было показано [1], что при добавлении тугоплавких металлов к кремнию вследствие избирательного их осаждения при жидкофазной пропитке углеродных подложек на поверхности поры образуются карбиды соответствующих тугоплавких металлов (карбиды титана и циркония), а карбид кремния и остаточный кремний располагаются в центральной части поры.

Аналогичное перераспределение карбидов получено в настоящей работе в случае пропитки графита бинарным расплавом $Si-Hf$. В то же время при пропитке расплавом $Si-Ta$ подобной картины не наблюдается, что, возможно, связано с меньшей активностью по отношению к углероду металла V группы (тантал) в сравнении с активностью металлов IV группы (кремний, титан, цирконий, гафний).

Методами микрорентгеноспектрального анализа во включениях кремния и его карбида выявлены редкие сырые включения, содержащие как кремний, так и тантал. В соответствии с теоретическими разработками А.Л.Борисовой [4] это может быть силицид тантала, вероятность образования которого в системе $Ta-Si-C$ достаточно велика. Однако при анализе тех же образцов на дифрактометре ДРОН-2,0 не обнаружено присутствия силицида, что связано, по-видимому, с возможностями метода, способного обнаружить ту или иную фазу при содержании ее не менее 2%.

Процесс перераспределения карбидов весьма своеобразен при использовании для пропитки трехкомпонентного расплава $Si-Hf-Ta$. В этом случае на межфазной границе с углеродом концентрируется преимущественно карбид кремния, тогда как зерна карбидов гафния и тантала располагаются чаще всего внутри карбида кремния. Здесь следует отметить два обстоятельства:

поскольку карбиды гафния и тантала обладают полной взаимной растворимостью, то есть в карбидах с параметрами решетки, соответствующими карбиду гафния, происходит замещение этого элемента на атомы тантала, то речь может идти не о самостоятельных фазах гафния и карбида тантала с четко разделенной межфазной границей, а о сложном карбиде $(Hf, Ta)_C$ [5, 6];

тантал как менее активный элемент, видимо, снижает активность по отношению к углероду сплава $Hf-Ta$, в результате чего на поверхности углерода, в первую очередь, концентрируется карбид кремния, внутри которого располагается сложный карбид $(Hf, Ta)_C$.

Одновременно с кремнийсодержащими расплавами графит ПРОГ-2400 пропитывали расплавами системы $Hf-Ta-10-30\%$ сплава Вуда (%: 50 висмута; 12,5 кадмия; 25 свинца; 12,5 кремния). Присутствие в шихте легкоплавкого компонента ($t_{пл}=67^\circ C$) дает возможность производить насыщение углеродных материалов тугоплавкими гафнием и танталом (температуры плавления 2222 и $3000^\circ C$ соответственно) при более низких температурах ($1850-1950^\circ C$) практически с полным заполнением пор углеродной подложки. По завершении пропитки содержание легкоплавких составляющих сплава Вуда существе-

но уменьшается: фазовый рентгеноструктурный анализ (чувствительность метода более 2%) не зафиксировал наличия этих металлов в конечном продукте. Спектральный анализ пропитанного углеродного материала позволил определить количественное содержание легкоплавких добавок: не более 0,2–0,4% висмута; не более 0,15–0,25% свинца; концентрации олова и кадмия не превысили 0,1%.

Остаточное содержание элементов, составляющих сплав Вуда, практически не изменяет физико-механические и теплофизические характеристики $Hf(Ta)$ – содержащего материала по сравнению с силицированным графитом. Среди отличающихся от силицированного графита характеристик следует отметить:

повышение плотности пропитанного материала с 1,7–1,8 (силицированный) до 1,9–4,2 г/см³ (пропитанный расплавами $Si-Hf$, $Si-Ti$, $Si-Hf-Ta$, $Hf-Ta$ – сплав Вуда);

повышение коэффициента теплопроводности (независимо от направления) на 10–20%;

снижение газопроницаемости с 6–8 до 1,4–2,8%.

Сравнительными исследованиями окислительной стойкости образцов графита ПРОГ-2400, пропитанных кремнием или расплавами $Si-Hf$, $Si-Hf-Ta$ и $Hf-Ta$ – сплав Вуда (условия испытаний: температура $1600 \pm 25^\circ C$, выдержка 20 мин, свободно конвектируемый воздух), установлено, что потеря массы силицированных образцов составила 16,2%, а при введении тугоплавких компонентов 1,4–1,8%.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.
2. Костиков В.И., Варенков А.Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. М.: Металлургия. 1981. 184 с.
3. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наукова думка, 1967. 92 с.
4. Борисова А.Л. Совместимость тугоплавких соединений с металлами и графитом. Киев: Наукова думка. 1985. 247 с.
5. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. Т. I., М.: Мир. 1971. 423 с.
6. Самоснов Г.В. и др. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова думка. 1974. 434 с.

В.С.Кишин, В.С.Дергунова, А.Г.Москаленко, Ю.Д.Иванов

ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
АЛЮМИНИЙ-УГЛЕРОД

Композиционные материалы (КМ) на основе алюминиевых сплавов с углеродными волокнистыми наполнителями можно отнести к наиболее перспективным, так как в них достигаются высокие значения удельной прочности и упругости, термостойкости, демпфирования и других характеристик.

Высокие демпфирующие свойства материала во многих случаях являются определяющими при его оценке. Способность КМ к рассеиванию подводимой энергии позволяет не только исключить нежелательные шумы и вибрации, но и в существенной мере понизить уровень внутренних напряжений в элементах конструкций, работающих в условиях циклических и динамических нагрузок. Демпфирующая способность КМ должна отличаться от таковой для матрицы и армирующих волокнистых наполнителей, так как она является внутренним свойством материала, зависящим от особенностей его структуры. Так как демпфирующие свойства КМ еще недостаточно изучены, целесообразно накопление экспериментальных данных по амплитудно-температурной зависимости рассеяния энергии колебаний в КМ, что даст возможность изучить физические механизмы демпфирования и приведет к пониманию принципов получения высокодемпфирующих композитов.

В связи с тем, что демпфирующие свойства КМ как и другие механические характеристики определяются многими технологическими факторами в процессе получения материала, исследовали КМ на основе сплава алюминия, армированного углеволокнистым наполнителем, полученные по различным вариантам технологии. Способ формирования композита в значительной степени изменяет структуру и, следовательно, его демпфирующие свойства [1, 2].

Как известно из работы [3], высокий уровень демпфирования материалов обеспечивается микропластичностью, обусловленной движением дислокаций, что, в свою очередь, зависит от размера зерна, наличия примесей, от плотности и характера распределения дислокаций.

Демпфирующую способность КМ [4] можно повысить путем увели-

чения возможности проскальзывания армирующих элементов в точках их взаимного контакта с матрицей. Технологические приемы позволяют гибко управлять структурой КМ и соответственно варьировать его прочностные и демпфирующие свойства.

Исследовали образцы сечением $1,5 \times 1,5$ мм и длиной 70–100 мм. В качестве основного метода оценки демпфирующей способности КМ выбрали метод низкочастотных свободных крутильных колебаний. Этот метод дает возможность исследовать не только релаксационные и демпфирующие свойства, но и получать информацию о степени равновесности и стабильности структурных составляющих материала, изучать процессы неупругости, развивающиеся как на атомно-дислокационном, так и на микроскопическом уровнях.

Необходимо учитывать, что повышение демпфирующей способности КМ за счет деградации структуры сопровождается снижением прочностных свойств материала и может быть использовано с большой осторожностью.

Результаты исследований амплитудной зависимости внутреннего трения КМ $Al-C$, полученного по двум технологическим вариантам, показали, что образцы, полученные методом вакуумной пропитки под давлением, обладают демпфирующей способностью в интервале деформаций 10^{-4} – $2 \cdot 10^{-3}$ в пределах 1–5%, образцы, полученные методом горячей вакуумной прокатки шликерных полуфабрикатов, характеризуются более высоким уровнем, их демпфирующая способность при деформации 10^{-4} составляет 5–6%, увеличиваясь до 30–50% при деформации $2 \cdot 10^{-3}$ (рис.1).

Исследование влияния доли объемного содержания углеродной составляющей на демпфирующую способность КМ показало, что на образцах, полученных методом горячей вакуумной прокатки шликерных полуфабрикатов со степенью армирования от 25 до 35%, происходило

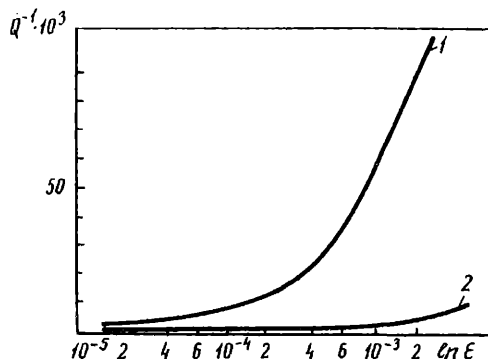


Рис.1. Амплитудная зависимость внутреннего трения образцов КМ $Al-C$ полученных методом:
1 – прокатки шликерных полуфабрикатов; 2 – вакуумной пропитки под давлением

возрастание демпфирующих свойств, причем в КМ, содержащем 35% углеродного волокнистого наполнителя, наблюдался максимум возрастания демпфирующих способностей, достигающих 40–50% (рис. 2). Кратковременный отжиг образца при 700 К не только не снижал достигнутую величину демпфирующих свойств, но приводил даже к некоторому их возрастанию. Это обстоятельство дает основание рассматривать термообработку как один из возможных способов повышения демпфирующей способности КМ. Демпфирующая способность образцов, полученных методом горячей вакуумной прокатки шликерных полуфабрикатов, была исследована методом изгибных колебаний на частоте 790 Гц. Полученное значение внутреннего трения при относительной деформации 10^{-4} составило $7,3 \cdot 10^{-3}$, что соответствовало демпфированию 4–5%. Данные величины хорошо согласовались результатами, полученными методом крутильных колебаний.

Благодаря сложному строению КМ, его неоднородной структуре, по границам раздела наполнитель–матрица создаются внутренние напряжения достаточно высокого уровня. При приложении возрастающей знакопеременной нагрузки в области максимальной концентрации напряжений в материале происходят гетерогенное зарождение и движение дислокаций, приводящие к появлению амплитудной зависимости внутреннего трения. Из-за высокой концентрации напряжений, стимулирующих зарождение дислокаций, величина критической амплитуды композита, как правило, меньше, чем для материала матрицы.

Как следует из полученных экспериментальных результатов, температурная и амплитудная зависимости внутреннего трения определяются составом и технологией получения КМ. В образцах, полученных вакуумной пропиткой под давлением, по-видимому, отсутствуют подвижные дислокации и уровень концентрации напряжений

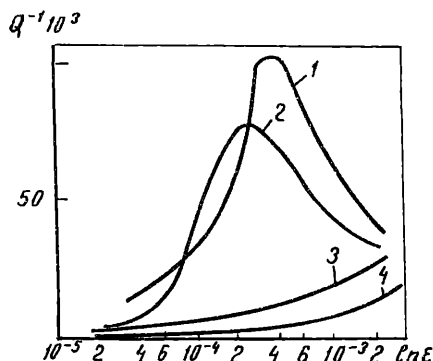


Рис. 2. Влияние объемной доли армирующего наполнителя (%) на характер кривых АЗВТ для образцов КМ А1-С, полученных методом прокатки шликерных полуфабрикатов:

1 — 35 после отжига при 700 К;
2 — 35; 3 — 30; 4 — 25

минимален, что характеризует высокую стабильность структуры и свойств, приводящую к более низким значениям демпфирующей способности по сравнению с тем же КМ, полученным горячей вакуумной прокаткой шликерных полуфабрикатов. В этих композитах по мере увеличения напряжений растет плотность подвижных дислокаций, образуются скопления дислокаций, вызывающие в соседних зернах концентрацию напряжений и тем самым способствующие вовлечению их в пластическую деформацию.

Особый интерес вызывает обнаруженный максимум амплитудной зависимости внутреннего трения в определенной области деформаций для образцов, полученных горячей вакуумной прокаткой шликерных полуфабрикатов, что может быть использовано при разработке материалов с высокими демпфирующими свойствами.

Полученные результаты дают новые знания о процессах рассеяния энергии в КМ под влиянием температурных и силовых воздействий. Прогнозирование новых высокодемпфирующих КМ на основе углеродных волокнистых наполнителей позволит расширить возможности их применения в технике.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Качевский А.И. Структурная нестабильность и демпфирующие свойства волокнистого композиционного материала алюминий-бор: Автореф. дис... канд. Воронеж. 1981. 123 с.
2. Структура и свойства композиционных материалов/ Портной К.И., Салибеков С.Е., Светлов И.Л. и др. М.: Машиностроение. 1979. 255 с.
3. Криштал М.А., Головин С.А. Внутреннее трение и структура металлов. М.: Металлургия. 1976. 376 с.
4. Повышение демпфирующей способности изделий из материала МР/ Белоусов А.И., Тройников А.А., Барас С.Д.// Тез.докл. У научно-технической конференции по демпфирующим металлическим материалам. Киров. 1988. 45 с.

Ю.С.Виргильев, Е.И.Куроленкин

УГЛЕРОДНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ДИВЕРТЕРОВ ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Результаты исследований материалов в установках типа Токамак показали, что для конструкции защиты первой степени вакуумной камеры термоядерных реакторов и дивертерных устройств наиболее приемлемыми являются углеродные конструкционные материалы, которые обеспечивают работоспособность конструкций при высоких тепловых нагрузках и неравномерном нагреве в мощных радиационных полях, не ухудшая при этом "качество" разряда и параметров плазмы по сравнению с использованием металлических экранов [1]. Основными характеристиками таких материалов являются теплопроводность, термическое расширение, прочность, вязкость разрушения, а также радиационная стойкость к воздействию нейтронного облучения.

Рассмотрены отечественные углеродные конструкционные материалы (УПВ-1, УПВ-1Т, В2-1, СТ-М, МПГ-6), которые можно рекомендовать в качестве базовых или кандидатных для дивертерных устройств физической модели термоядерного реактора в связи с их высокой теплопроводностью (не ниже $300 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при комнатной температуре) в направлении падающего потока и радиационной стойкостью к быстрым^х нейтронам (примерно $1\cdot 10^{20}$ нейтр/см²) при температуре до 1300 К.

Графиты УПВ-1Т, УПВ-1 и В2-1 из-за особенностей технологии их получения обладают высокой анизотропией свойств, а графиты СТ-М и МПГ-6 – малой анизотропией. Поэтому у первых двух материалов максимальное значение теплопроводности реализуется в одном направлении – вдоль плоскости осаждения. У графита В2-1 – перпендикулярно направлению прессования.

В таблице приведены значения физических свойств материалов: плотности, динамического модуля упругости, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и теплопроводности [2]. При этом теплопроводность дана при комнатной и повышенной температурах измерения. Из приведенных данных видно, что по теплопроводности удовлетворяют поставленным условиям лишь первые три

^х Здесь и далее указаны нейтроны с энергией более 0,18 МэВ.

высокоанизотропных материала. Поэтому при использовании пирогра-
фита, толщина пластин которого обычно не превышает 10 мм, ди-
вертер собирается из пакета таких пластин при ориентации их
плоскости осаждения по нормали к поверхности охлаждаемой стен-
ки камеры.

Физические свойства графитов

Характеристики	УПВ-1Т	В2-1	УПВ-1	СТ-М	МПГ-6
Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, К					
300	1100	450	330	190	120
700	350	200	240	90	75
1500	210	100	210	45	45
Плотность, г/см ³	2,26	2,05- 2,23	2,15	2,10- 2,78	1,72 1,85
ТКЛР в интервале 300-1300К, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	0,4-0,7	1,6- 2,7	0,7- 1,1	4,6	7,2-7,9
Динамический модуль упругости, ГПа	-	15,8	28,7	33,2	10,5

П р и м е ч а н и е Значения теплопроводности, ТКЛР и
динамического модуля упругости приведены для направления, па-
раллельного преимущественному расположению базисных плоскостей
(001).

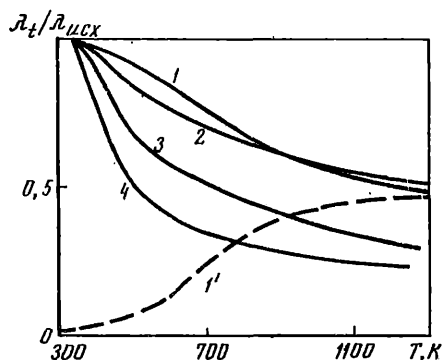


Рис.1. Зависимость теплопроводности графитов относительно ее значения при 340 К от температуры:

— — — измерения;
- - - облучения (флюенс $2 \cdot 10^{20}$ нейтр/см²):
1; 1' — реакторный; 2 — МПГ-6; 3 — В2-1; 4 — УПВ-1Т

На рис.1 показано снижение теплопроводности графитов с ро-
стом температуры измерения относительно значения исходной тепло-

проводности. Видно, что у графитов, обладающих высокой теплопроводностью при комнатной температуре, ее снижение происходит интенсивнее, оставаясь по абсолютному значению выше, чем у менее теплопроводных материалов.

Следует отметить, что для температуры измерения 1500 К теплопроводность пирографитов УПВ-IT и УПВ-I становится одинаковой, но последний, что существенно, значительно дешевле. В зарубежных работах также широко рассматриваются пирографиты с различной температурой обработки, что обеспечивает регулирование теплопроводности в широких пределах.

Для предварительной оценки термостойкости исследуемых материалов можно использовать критерий Кинджера (R'), хотя этого и недостаточно для расчета реальной оценки термостойкости дивертера как конструкции.

	МПГ-6	СГ-М	В2-I	УПВ-I
R' , МВт/м:				
при 300 К	42-50	32	70	~1300
при 1300 К	18-21	9	14	~410

Приведенные значения R' относятся к параллельному направлению вырезки образцов, соответствующему максимальной теплопроводности. Для другого (перпендикулярного) направления термостойкость анизотропных материалов существенно ниже — материал может расслоиться. Из этих данных также видно заметное снижение термостойкости с ростом температуры. При этом преимущество пирографита УПВ-I перед другими материалами очевидно.

Коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость) углеродных конструкционных материалов находится во взаимосвязи с динамическим модулем упругости, как это было установлено на материале МПГ-8 и его вариантах в работе [3].

Наряду с перечисленными материалами рассматривается возможность применения различных углерод-углеродных композитов, обладающих уникальными прочностными свойствами и способных выдерживать более жесткие воздействия тепловых потоков, меньше выделять паров и газов при обезгаживании и меньше удерживать трития при воздействии трития и плазмы. Теплопроводность композитов обычно не превышает 100-150 Вт/(м·К). Однако можно, по-видимому, создать однонаправленные композиты с более высокой теплопроводностью, используя высокосовершенную матрицу с ориентированными по нормали к охлаждаемой поверхности графитированными волокнами.

Облучение нейтронами приводит к нарушению структуры графита на разных ее уровнях: кристаллическом, надмолекулярном, микро- и макроскопическом. Это, в свою очередь, обуславливает изменение физических свойств и размеров образцов графита.

На рис.2, по данным работ [4 - 9], для флюенса $1 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² построены температурные зависимости относительного изменения размеров образцов рассматриваемых графитов. Видно, что при низкотемпературном облучении (340-360 К) анизотропные графиты (УПВ-IT, УПВ-I) в направлении, параллельном оси "с" распухают, а в перпендикулярном - имеют усадку. При указанном флюенсе нейтронов распухание графита УПВ-IT достигает 10%, а усадка - 1%. Малоанизотропные графиты МПГ-6 и СТ-М распухают по обоим направлениям на 0,8-1,2%.

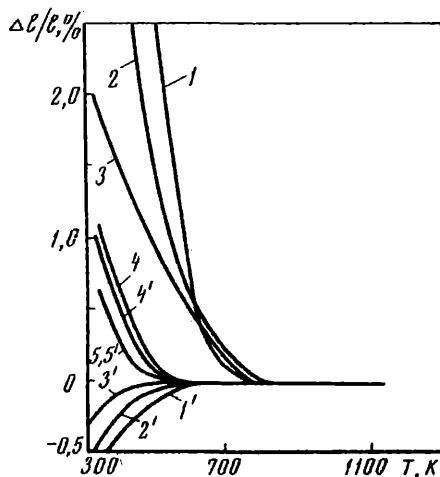


Рис.2. Зависимость относительного изменения длины образцов графитов УПВ-IT (1; 1'); УПВ-I (2; 2'); В2-I (3; 3'); МПГ-6 (4; 4') и СТ-М (5; 5') при накопленном флюенсе $1 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² от температуры облучения: I-5 — параллельно оси "с"; I'-5' — перпендикулярно оси "с".

Рост температуры облучения приводит к резкому уменьшению размерных эффектов: распухание образцов анизотропных графитов выше 750 К отсутствует, а их усадка не фиксируется уже при 500 К. Выше этой температуры распухание образцов малоанизотропных графитов для указанного флюенса нейтронов отсутствует.

Следует отметить, что облучение при 340-360 К большим флюенсом нейтронов (до $5 \cdot 10^{20}$ нейтр/см²) приводит к более значительным изменениям размеров образцов. Например, образцы графита УПВ-IT распухают до 20-25% и имеют усадку до 2-4%. Однако увеличение температуры облучения выше 600-700 К резко снижает формоизменение образцов: его уровень не превышает 0,1-0,2%.

Формоизменение углерод-углеродных композитов подобно тако-

вому для анизотропных графитов. Абсолютное значение формоизменения и его анизотропия могут изменяться в широких пределах в зависимости от структуры материала. После низкотемпературного облучения флюенсом $2 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² теплопроводность реакторного графита снижается примерно в 40 раз. Однако с ростом температуры облучения это снижение резко уменьшается и выше 1000–1300 К теплопроводности облученного и необлученного графита практически одинаковы (см.рис.1).

У высокоанизотропных графитов, как это видно на примере пирографита УПВ-I, высокая теплопроводность в плоскости осаждения после облучения снижается: при 340–360 К (флюенс $2 \cdot 10^{20}$ нейтр/см²) - примерно в 40 раз; при 870–890 К (флюенс $4 \cdot 10^{21}$ нейтр/см²) - в 2–2,5 раза [10]. Можно ожидать, что и у необлученного и облученного графита теплопроводность будет одинакова.

Облучение при 1300–1450 К (флюенс $2 \cdot 10^{21}$ нейтр/см²) графита МПГ-6. снижает теплопроводность образцов, измеренную при 340–360 К, примерно в 4 раза, а при 1100 К - всего лишь в 2,5 раза.

Для флюенса нейтронов $1 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² отношение пределов прочности при растяжении и динамического модуля упругости практически постоянно, а ТКЛР изменяется не более чем на $\pm 20\%$ [11,12]. Поэтому термостойкость облученного графита, оцениваемая критерием Кинджери, также будет определяться в основном теплопроводностью материала. Следовательно, термостойкость графита при низкотемпературном облучении резко снизится, а с увеличением температуры облучения до 1000–1300 К приблизится к термостойкости необлученного графита при этой температуре.

Коэффициент интенсивности напряжения (K_{TC}) при облучении малоанизотропных графитов, так же как прочность и модуль упругости, увеличивается с ростом флюенса и тем в меньшей мере, чем выше температура облучения [13]. Так, для высокоанизотропного графита УПВ-I прирост значения K_{TC} в параллельном плоскости осаждения направлении выше, чем у малоанизотропного, например, реакторного графита. Это справедливо и для высокоанизотропного графита В2-I. В то же время для другого направления ориентации образцов, совпадающего с осью "с", у графита В2-I при низкотемпературном облучении модуль упругости, а следовательно, и трещиностойкость, снижаются, в результате чего происходит разрушение образцов.

Показано, что отечественные высокоанизотропные материалы (УПВ-IT, УПВ-I и В2-I) по теплопроводности и радиационной стойкости в условиях нейтронного облучения могут рассматриваться в качестве кандидатов для дивертерных устройств физической модели термоядерного реактора.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Павлов Ю.Д.// Физика плазмы. 1986. № 12. С.1283-1291.
2. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справочник/ Под ред. В.П.Соседова.М.: Металлургия, 1975. 336 с.
3. Виргильев Ю.С., Лышов Л.Л., Печик В.К.// Химия твердого топлива. 1989. № 4. С.126-130.
4. Виргильев Ю.С., Куроленткин Е.И., Макаренченко В.Г.// Химия твердого топлива. 1984. № 1. С.118-125.
5. Виргильев Ю.С., Чугунова Т.К., Макаренченко В.Г., Муравьева Е.В.// Изв.АН СССР. Серия неорганические материалы. 1984. Т.20. № 8. С.1378-1382.
6. Виргильев Ю.С., Макаренченко В.Г.// Изв. АН СССР. Серия неорганические материалы. 1983. Т.19. № 8. С.1314-1318.
7. Виргильев Ю.С., Чугунова Т.К., Ракчеева В.И.// Физика и химия обработки материала. 1986. № 5. С.11-17.
8. Калягина И.П., Виргильев Ю.С.// Атомная энергия. 1983. Т.55. Вып.3. С.157-159.
9. Виргильев Ю.С., Чугунова Т.К., Пикунлик Р.Г.// Атомная энергия. 1986. Т.60. Вып.3. С.209-210.
10. Виргильев Ю.С., Дмитриев И.А.// Атомная энергия. 1984. Т.56. Вып.3. С.177-178.
11. Виргильев Ю.С., Григорьева К.В.// Физика и химия обработки материалов. 1986. № 3. С.133-134.
12. Виргильев Ю.С. Атомная энергия. 1979. Т.47. Вып.5. С.305-308.
13. Лышов Л.А., Барсанов В.Н., Виргильев Ю.С. и др.// Физика и химия обработки материалов. 1988. № 1. С.16-21.

УДК 667:546.27:669.782

И.Т.Аникин, С.П.Артёмьева, Г.А.Кравецкий, О.А.Кузина, Ю.Н.Лебедев

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ БОРА НА СТРУКТУРНЫЕ
И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ СМОЛА СФ-294 +
+ КРЕМНИЕВЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 250-2000°C**

Введение в клеевую композицию кремнийорганическая фенолформальдегидная смола марки СФ-294 + кремниевый наполнитель до 27-30 мас.% бора благоприятно сказывается не только на высокотем-

пературной прочности клеевых соединений, но и на их прочности при низких и средних температурах.

Исследовали влияние добавок бора на структурные и прочностные свойства клеевой композиции смола СФ-294 + кремниевый наполнитель в широком интервале температур.

Для проведения рентгеноструктурных исследований изготавливали образцы клеевых композиций, состоящих из 50% смолы СФ-294 и 50% бор-кремниевый порошкового наполнителя. Рассматривали пять составов композиций, содержащих 50% В, 45% В + 5% Si, 30% В + 20% Si, 15% В + 35% Si и 50% Si. В качестве компонентов наполнителя использовали порошки бора аморфного марки Б-6 и кремния марки КР-1 с размером частиц не более 63 мкм.

В порошковую смесь бор + кремний добавляли 3% уротропина в качестве катализатора отверждения и смолу и тщательно перемешивали. Полученную клеевую композицию отверждали при температуре 110°C в течение 4 ч. Скорость нагрева массы до температуры отверждения составляла 1 град/мин. Из полученных заготовок нарезаали образцы размером 20x20x2 мм, которые подвергали термообработке в атмосфере чистого аргона при температурах 250-2000°C.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы проводили на дифрактометре ДРОН-1,5, используя фильтрованное $CaK\alpha$ - излучение. Дифракционный спектр регистрировали в интервале углов 2 θ , равном 15-100°.

Определяли фазовый состав композиции, изменение интенсивности дифракционных линий отражения фаз в зависимости от температуры обработки, размеры кристаллитов и периоды решетки.

Изучение макроструктуры образцов композиций на разных стадиях обработки проводили на бинокулярном микроскопе марки МБС-9 при восьмикратном увеличении. Такие исследования позволяли судить об изменении характера пористой структуры клеевых композиций в зависимости от температуры отверждения, термообработки и от содержания бора и кремния в наполнителе.

Параллельно с рентгеновскими и металлографическими исследованиями проводили механические испытания образцов соединений графита ВПН, склеенных пятью вышеприведенными композициями. При этом одни образцы, отвержденные при температуре 110°C, дополнительно подвергали термообработке в инертной атмосфере в течение 1 ч при тех же температурах, что и образцы для рентгеновских исследований. Затем их испытывали при растягивающей нагрузке в нормальных условиях. Другие образцы, отвержденные как и первые,

дополнительной термообработке не подвергали, но испытывали при температурах 20–2000°C. Время выдержки при температуре испытаний составляло 5 мин.

Фазовый состав пяти исследованных клеевых композиций в зависимости от температуры обработки приведен в табл. I.

Т а б л и ц а I

Фазовый состав клеевых композиций

Состав композиции, %	Фазовый состав при температуре обработки, °C							
	20	250	600	800	1000	1200	1500	2000
50Si	Si	Si	Si	Si	Si	SiC	SiC	SiC
35Si +15 В	Si	Si	Si	Si	Si	Si, SiC	SiC, B ₄ C	SiC, B ₄ C
20Si +30 В	Si	Si	Si	Si	Si	Si, SiC, B ₄ C	SiC, B ₄ C	SiC, B ₄ C
5Si +45 В	Si, В	Si, В	Si, В	Si, В	Si, В	Si, SiC, B ₄ C	SiC, B ₄ C	SiC, B ₄ C
50 В	В	В	В	В	В	B ₄ C	B ₄ C	B ₄ C

Дифракционные спектры композиций с наполнителями составов 20% Si + 30% В и 35% Si + 15% В не содержат линий кристаллического бора из-за его малого содержания и экранировки бора кремнием вследствие его большей поглощающей способности. Нет также линий отражения B₄C в спектре для состава 35% Si + 15% В, обработанного при температуре 1200°C, из-за небольшого количества этой фазы и экранировки ее фазой SiC.

На рис. I показано изменение интенсивности линий отражения (III) кремния, совпадающих по угловому положению с линиями (104) бора ромбоэдрического и (200), (112) бора тетрагонального, и изменение линий (III) B₄C, линий (333) β -SiC в зависимости от температуры обработки композиций. Небольшое увеличение интенсивности линий кремния при термообработке до 1000°C обусловлено разрушением экранирующего слоя смолы и образованием кристаллитов кремния из атомов кремния кремнийорганической смолы при ее структурной перестройке в процессе коксования. При температурах выше 1000°C происходит резкое уменьшение интенсивности линий бора и кремния (кривые I–6), что, вероятно, связано с началом образования β -SiC и B₄C в композициях. При температурах выше

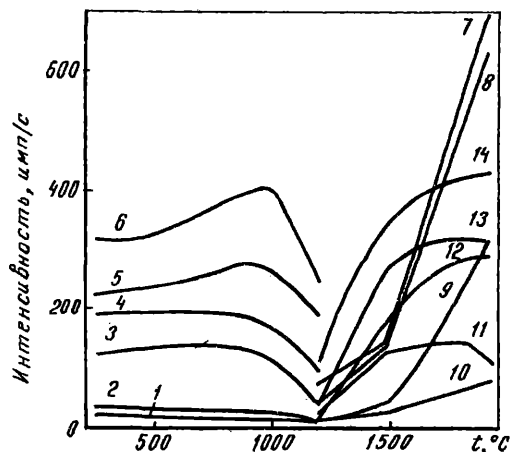


Рис. I. Изменение интенсивности линий фаз клеевых композиций смола СФ-294 + бор-кремниевый наполнитель в зависимости от температуры обработки:

I - В при (45% В + 5% Si); 2 - В при 50% В; 3 - Si при (45% В + 5% Si); 4 - Si при (30% В + 20% Si); 5 - Si при (15% В + 35% Si); 6 - Si при 50% Si; 7 - B_4C при 50% В; 8 - B_4C при (45% В + 5% Si); 9 - B_4C при (30% В + 20% Si); 10 - B_4C при (15% В + 35% Si); 11 - $\beta-SiC$ при (45% В + 5% Si); 12 - $\beta-SiC$ при (30% В + 20% Si); 13 - $\beta-SiC$ при (15% В + 35% Si); 14 - $\beta-SiC$ при 50% Si

1200°C интенсивность линий фаз $\beta-SiC$ и B_4C (кривые II-I4) увеличивается, причем скорость изменения интенсивности линий B_4C (кривые 7-10) повышается при температурах выше 1500°C.

Параметр "а" кристаллической решетки фазы $\beta-SiC$ композиции с наполнителем состава 30% В + 20% Si, термообработанной при температурах 1500 и 2000°C, определяли путем измерения межплоскостных расстояний d -семейства плоскостей с индексами (hkl), равными (422) и (333), по их α_1 и α_2 пикам, соответствующим длинам волн λ_{α_1} и λ_{α_2} используя для расчета d следующие уравнения:

$$d_{\alpha_1} = 7703 \cdot 10^{-5} / \sin \theta \quad d_{\alpha_2} = 7722 \cdot 10^{-5} / \sin \theta.$$

Так как фаза $\beta-SiC$ имеет кубическую кристаллическую решетку, для которой $a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, то для выбранных линий отражения формула расчета параметра "а" имеет вид:

$$a_{(422)} = d \cdot 2\sqrt{6} \quad \text{и} \quad a_{(333)} = d \cdot 3\sqrt{3}.$$

Параметры "а" и "с" гексагонального B_4C определяли по дифракционным пикам (021) и (006). В этом случае квадратичная форма гексагональной системы будет равна:

$$\frac{1}{a^2} = \frac{1}{a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right]$$

и для отражений (006) и (021) соответственно приобретает значения:

$$\frac{1}{a^2} = \frac{36}{c^2}, \quad \frac{1}{a^2} = \frac{16}{3} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right).$$

В табл.2 приведены периоды кристаллических решеток фаз композиции с наполнителем состава 30% В + 20% Si, термообработанной при 1500 и 2000°C. Погрешность определения периода решетки фазы β -SiC равна $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ нм, а фазы $B_4C \pm 1 \cdot 10^{-3}$ нм. Периоды решетки B_4C равны: $a = 0,5638$ нм; $c = 1,2205$ нм.

Рассмотрение макроструктура клеевых композиций с различными наполнителями после отверждения при 110°C и термообработки при 1950°C. С увеличением содержания бора в клеевой композиции характер пористости изменяется: поры становятся более вытянутыми и мелкими. Термообработка практически не изменила характер пористой структуры всех исследованных составов клеевых композиций.

Приведены результаты механических испытаний образцов соединений графита ВПП, склеенных пятью вышеприведенными композициями (рис.2). На рис.2,а представлены зависимости прочности клеевых соединений графита, отвержденных при температуре 110°C в течение 4 ч, от температуры испытаний.

Следует отметить, что характер зависимостей для соединений, склеенных композициями с большим содержанием кремния (см.рис.2, кривые 1,2), резко отличается от характера зависимостей для композиций с большим содержанием бора (см.рис.2, кривые 4,5). Для первых соединений характерно значительное снижение прочности (до 2-3 МПа) при 250-600°C. Интенсивный рост прочности у таких соединений начинается при температурах выше 700°C и происходит до 1400°C. Затем увеличение прочности затормаживается, а при температурах выше 1400°C происходит резкое ее снижение.

В случае большого содержания бора в композиции резкого понижения прочности соединений при низких температурах не происходит, а наоборот, прочность монотонно увеличивается до температур 600-800°C, а затем монотонно снижается. При высоких температурах (1000-1500°C) прочность таких соединений значительно меньше, чем у соединений на основе композиций с высоким содержанием кремния.

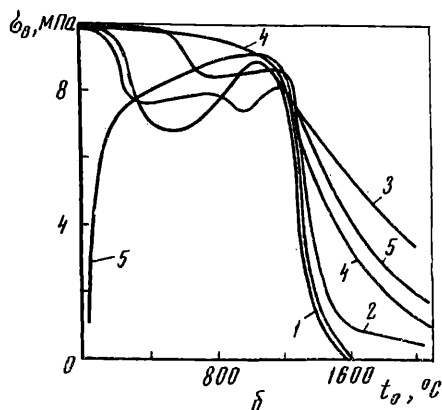
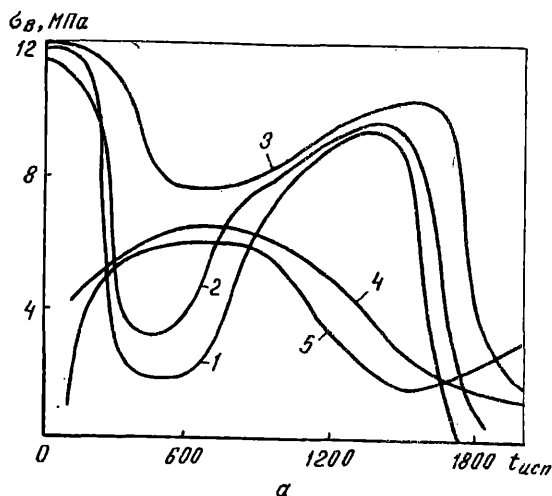


Рис. 2. Зависимость прочности соединений графита ВПП, склеенных композициями смола СФ-294 + бор-кремниевый наполнитель, от температуры: а - испытания; б - термообработки:
 1 - 50% Si ; 2 - 35% Si + 15% В;
 3 - 30% В + 20% Si 4 - 5% Si +
 + 45% В

Наиболее высокую прочность в исследованном интервале температур имели соединения на основе клея с наполнителем состава 30% В + 20% Si (см. рис. 2, кривая 3). В области низких температур у таких соединений наблюдается некоторое снижение прочности, но лишь до уровня 7,7-8,0 МПа. При высоких температурах (1500-2000°C) их прочность существенно выше, чем у соединений с другими соотношениями компонентов наполнителя (см. рис. 2, а).

Зависимости прочности клеевых соединений, отвержденных при 110°C в течение 4ч, от температуры обработки приведены на рис. 2, б. При низких температурах обработки (110-600°C) соедине-

Т а б л и ц а 2

Межплоскостные расстояния и периоды решетки клеевой композиции 50% смолы + 30% В + 20% Si

Температура обработки, °C	(hkl)	d	2θ	$d \cdot 10$, нм	$a \cdot 10$, нм
1500 ^I	(422)	d_{cp}	119,92	0,8905	4,3625
1500 ^I	(333)	d_1	133,33	0,8389	4,3591
1500 ^I	(333)	d_2	133,95	0,8390	4,3590
2000 ^I	(422)	d_1	119,93	0,8898	4,3591
2000 ^I	(422)	d_2	134,05	0,8387	4,3582
1500 ²	(021)	d_{cp}	37,97	2,3700	-
1500 ²	(006)	d_{cp}	43,56	-	-
2000 ²	(021)	d_{cp}	37,57	2,3940	5,6380
2000 ²	(006)	d_{cp}	43,56	2,0340	-

1 Фаза β -SiC

2 Фаза В₄C.

ний на основе композиций с повышенным содержанием бора с ростом температуры наблюдается резкое повышение прочности (см.рис.2, кривые 4, 5) и, наоборот, в случае соединений на основе композиций с повышенным содержанием кремния в этом интервале происходит некоторое снижение прочности (см.рис.2, кривые 1, 2). При термообработке при 1200°C соединения на основе всех пяти композиций имеют примерно одинаковую прочность.

Под действием более высоких температур клеевые композиции ведут себя неодинаково. Наиболее быстро разупрочняются соединения на основе клеев с малым содержанием бора (см.рис.2, кривые 1, 2). Наименьшее разупрочнение имели соединения, склеенные композицией с наполнителем состава 30% В + 20% Si (см.рис.2, кривая 3).

Таким образом, как показали результаты исследований макро-структуры клеевых композиций с бор-кремниевым наполнителем, с увеличением содержания бора в клее свыше 30% поры становятся более мелкими и более вытянутыми, что отрицательно сказывается на прочностных характеристиках соединений на основе таких клеев. При дальнейшем повышении содержания бора в клее тенденция к разупрочнению пропадает, однако при самых высоких содержаниях бора (45 и 50%) значения прочности клеевых соединений находятся

на недостаточно высоком уровне (4–6 МПа), что связано, очевидно, с неблагоприятным характером их пористой структуры.

Введение в клеевую композицию свыше 15% бора приводит к увеличению термической стабильности клеевой основы из-за возможного образования в клее карборановых соединений. В клеевых композициях с наполнителями 35% Si + 15% В и 20% Si + 30% В при термообработке в интервале температур 250–1000°C отсутствует фаза кристаллического бора. Помимо ранее перечисленных причин можно предположить, что кристаллическая фаза совместно с аморфным бором могла прореагировать с клеящей основой с образованием в ней карборановых групп, на вероятность чего указано и в работе [1].

Наибольшей прочностью при высоких температурах (свыше 1100°C) обладали соединения, склеенные композицией с наполнителем состава 30% В + 20% Si. Фазовый состав такой композиции, обработанной при температурах выше 1200°C, состоит из двух фаз: B_4C и $\beta-SiC$. Такие соединения с увеличением температуры не теряют своей прочности вплоть до 1600°C и лишь при более высоких температурах начинается их интенсивное разупрочнение, и при 1800°C прочность снижается до 2–3 МПа.

Увеличение жаропрочности и жаростойкости этой композиции при температурах 1400–1800°C по сравнению с высокремнистыми клеями связано, по-видимому, с образованием при этих температурах тройного химического соединения бора, кремния и углерода, содержащего 25–30% кремния, 47–50% бора и 20–25% углерода и имеющего предположительную формулу B_5SiC_2 . Это соединение при окислении на воздухе при 1200°C в течение 100 ч проявило высокую жаростойкость. Тройные соединения в системе $B-Si-C$ обнаружены также и в работе [2].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Петрова А.П. Термостойкие клеи. М.: Химия. 1977. 199 с.
2. Lipp A., Röckler M.// Anorg. Allg. Chem. 1966. Bd. 344. N 5–6. S. 225–229.

А.Т.Каверов, И.М.Бодров, Т.Н.Дунева, Е.Е.Розанова,
Х.М.Аберяхимов

ПОВЕРХНОСТНАЯ ОБРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Влияние взаимодействия волокон с матрицей на свойства композита зависит от силы и характера их сцеплений. При химическом взаимодействии, как правило, создаются лучшие условия для сил сцепления, чем при физическом взаимодействии.

Существующие способы окисления поверхности углеродных волокон — газотермический, жидкофазный и электролитический — приводят к возникновению на поверхности волокон различных оксидов основного и кислотного характера.

Известно, что после обработки углеродных материалов в вакууме или инертной среде при $800-1000^{\circ}\text{C}$ и охлаждения в тех же средах до $100-200^{\circ}\text{C}$ при контакте с воздухом на поверхности материалов образуются основные оксиды. Обработка же на воздухе при $300-500^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию на поверхности материалов кислотных оксидов.

Наиболее технологичным для применения в заводских условиях является электролитическое анодное окисление поверхности углеродных волокон. Преимущества этого способа перед другими состоят в достаточно большой скорости процесса, незначительности снижения прочностных свойств углеродных волокон и простоте аппаратного оформления. Этот процесс можно проводить и в динамических условиях.

Необходимое время контакта волокон с электролитом колеблется от нескольких секунд до нескольких минут. Рабочий потенциал составляет $2-150\text{ В}$, плотность тока $1-10\text{ А/см}^2$, температура процесса $20-50^{\circ}\text{C}$.

Рассматривали возможность получения повышенных значений прочности на сдвиг пластика на основе углеродных волокон с поверхностной электролитической обработкой, а также подбор электролита для ее проведения.

На первом этапе исследования проводили в статических условиях, на втором — для уточнения выбора электролита — в динамических на установке поверхностной обработки УПО-1.

При электролитическом травлении в статических условиях использовали стеклянный химический стакан диам. 170 мм и вместимостью 100

мостью 5 л, а в качестве катода - медные пластины (рис.1). В первых опытах по выбору электролита анодом служили графитовые пластины марки МПГ, а потом углеродное волокно марки ВМН-РК с температурой обработки 2000°C, которое наматывали на рамку по 25 см.

После выбора электролита в статических условиях дальнейший выбор электролита в динамических условиях проводили на установке УПО-I (рис.2). Со шпулярика, где размещали катушку с углеродным волокном, через направляющие ролики оно поступало на контактный графитовый ролик, к которому подвели постоянный ток напряжением до 24 В. Далее волокно направляли в ванну (емкостью 0,5 л) с электролитом. Катодом служила графитовая пластина, анодом - углеродное волокно. После электролиза волокно промывали дистиллированной водой и сушили в печи при 150-170°C.

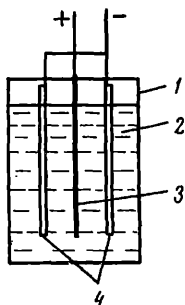


Рис.1. Схема электрохимической обработки:

1 - стакан; 2 - электролит; 3 - катод - медная пластина; 4 - анод - рамка с углеродным волокном

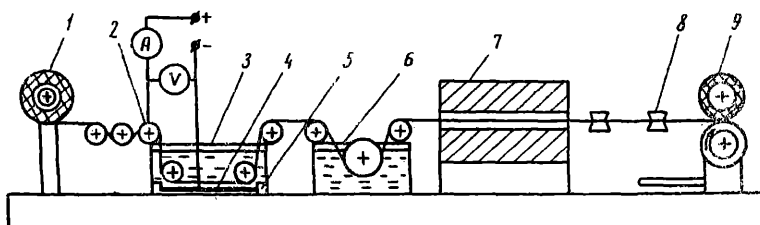
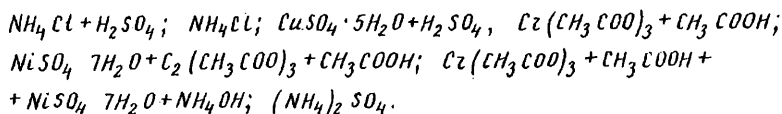


Рис.2. Схема установки поверхностной обработки УПО-I:

1 - исходное углеродное волокно; 2 - контактный графитовый ролик; 3 - ванна с электролитом; 4 - графитовая пластина; 5 - изоляторы; 6 - ванна с дистиллированной водой; 7 - печь сушки; 8 - укладчик; 9 - обработанное углеродное волокно

На обработанном в электролите волокне измеряли прочность на сдвиг в пластике методом короткой балки. В качестве связующего использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20, а в качестве электролитов — растворы, содержащие сильные окислители:



Плотность волокна определяли методом градиентной трубы.

Результаты экспериментов, проведенных на модельных образцах графита марки МПГ, представлены в табл. I.

Как видно из табл. I, только электролиты $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ активно взаимодействуют с графитом. Наибольший эффект для волокна ВМН-РК получен при использовании сульфата аммония в качестве электролита. Увеличение массы волокна в процессе обработки обусловлено, по-видимому, привесом электролита, который химически может быть связан с функциональными поверхностными группами волокна, или дополнительным поглощением кислорода воздуха и влаги после активации поверхности углеродного волокна.

Проведены эксперименты в статических условиях на воспроизводимость результатов для волокна типа ВМН-РК, термообработанного при 2000°C , при применении в качестве электролита раствора сульфата аммония (132 г/л) и определена прочность на сдвиг в пластике волокна, обработанного в этом электролите. Надо отметить, что первые 5–6 мин сила тока была постоянна, а затем постепенно падала до 0. Это показывает, что основные процессы электролитической обработки протекают за время менее 5 мин (табл.2).

Из данных табл.2 следует, что воспроизводимость опытов по пределу прочности на сдвиг волокна в пластике хорошая. Электролитическая обработка в среде сульфата аммония повышает прочность на сдвиг в 2,0–2,4 раза.

Для определения возможности проведения процесса в динамических условиях исследовали воздействие различных электролитов на волокно типа ВМН-РК с температурой термообработки 2000°C (табл.3). Скорость протяжки волокна 20 м/ч, время его контакта с электролитом 36 с.

Т а б л и ц а I

Выбор электролитов с использованием образцов графита МПГ и углеродного волокна ВМН-РК в качестве анодов и медных пластин - в качестве катода

Состав электролита	Концентрация электролита, г/л	Сила тока, А	Напряжение, В	Время обработки, мин	Примечание
Графит МПГ					
NH_4Cl	50	I-3	2	40	Травления графита не было
NH_4Cl } H_2SO_4 }	50 50	I-3	2	40	То же
$Cz(CH_3COO)_3$ } CH_3COOH }	80 50	0,5	15	35	—"
$Cz(CH_3COO)_3$ } CH_3COOH }	80 100	0,5	15	35	—"
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	40				
$Cz(CH_3COO)_3$ } CH_3COOH }	80 100	0,5	10	40	—"
$Cz(CH_3COO)_3$ } CH_3COOH }	80 100	5,0	11	40	На катоде и аноде газовыделение, образец стал тоньше на 0,2 мм. Порошок графита осел на дно стакана
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	40				
NH_4OH	100				
$(NH_4)_2SO_4$	132	5,0	10	40	На катоде и аноде газовыделение. Образец стал тоньше на 0,4 мм. На дне стакана - порошок графита
Волокно ВМН-РК					
$Cz(CH_3COO)_3$	80	5	2 12 15	31	Величина тока самопроизвольно упала с 5 до 2 А, напряжение возросло с 12 до 15 В. Волокно стало жестким с цветными побежалостями, масса его увеличилась на 5,5%
CH_3COOH	100				
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	40				
NH_4OH	100				

Состав электролита	Концентрация электролита, г/л	Сила тока, А	Напряжение, В	Время обработки, мин	Примечание
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	50	3 0,5	8 12	30	Величина тока через 30 мин упала с 3 до 0,5 А, газоразделение прекратилось. Промытое и высушенное волокно имеет цвет побежалости, масса увеличилась на 6,0%
H_2SO_4	60				
$(NH_4)_2SO_4$	132	0,5	0 6 12	47	Величина тока через 10 мин упала до 0, напряжение возросло с 6 до 12 В, масса просушенного волокна увеличилась на 11%

Т а б л и ц а 2

Влияние силы тока и напряжения на величину прочности на сдвиг волокна в пластике и воспроизводимость результатов

Сила тока, А	Напряжение, В	Время обработки, мин	Прочность на сдвиг волокна в пластике, МПа
5,0	6	30	82
5,0	8	34	84
5,0	8	30	85
10,0	9	31	86
10,0	9	31	79
10,0	9	30	87
1,5	3	27	84
1,5	4	32	85
1,5	4	27	91
1,5	3	27	91

П р и м е ч а н и е. Прочность на сдвиг необработанного волокна 38 МПа.

Т а б л и ц а 3

Выбор электролитов для поверхностной обработки
углеродного волокна ВМН-РК в динамических условиях

Состав и концентрация электролита, г/л		Сила тока, А	Напряже- ние, В	Прочность на сдвиг в пластике, МПа	Примечание	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	}	50	0,8	9,5	43	Токоподводящие ролики покры- лись медью
H_2SO_4		60				
$Cz(CH_3COO)_3$	}	80	1,0	9,5	66	То же
CH_3COOH		100				
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$		40				
NH_4OH	}	100	1,0	10,0	72	Токоподводящие ролики чистые
$(NH_4)_2SO_4$		132				

Из данных табл.3 видно, что при использовании сульфата аммония по сравнению с другими электролитами отмечаются наиболее высокие значения прочности на сдвиг волокна в пластике при приблизительно равных условиях проведения опытов.

Установлено, что прочность на сдвиг в пластике волокон типа ВМН-РК, обработанных электролитическим способом (70–90 МПа), на 40–50% больше, чем при газовой обработке (50–60 МПа).

Таким образом, результаты исследований растворов ряда электролитов для электролитической обработки волокна типа ВМН-РК показали, что наибольшее воздействие оказывает электролит, содержащий 132 г/л сульфата аммония. При такой обработке поверхности волокон предел прочности на сдвиг волокна в пластике повышается в 2,0–2,4 раза по сравнению с необработанным и на 40–50% по сравнению с волокном, обработанным газовой обработкой.

УДК 661.66:661.66.7

Г.О.Еременко, М.Н.Ларичев, И.О.Лейпунский, А.И.Павлова,
Д.А.Трапезников

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА МАРКИ
ВР-19С НА ЕЕ СМАЧИВАЕМОСТЬ ПЕКОМ

При получении композиционных углерод-углеродных материалов одним из основных является вопрос о взаимодействии поверхности наполнителя со связующим [1].

Исследовали влияние состояния поверхности углеродного волокна ВПР-19С производства Московского электродного завода на ее смачиваемость среднетемпературным каменноугольным пеком (ГОСТ 10200-83). Исследование проводили методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) [2]. Навеску волокна (100 мг), помещенную в кварцевую ампулу, откачиваемую до давления $133,3 \cdot 10^{-7}$ Па через ионный источник масс-спектрометра МИ 1201, линейно нагревали со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до 900°C . Регистрацию масс-спектров продуктов термодесорбции проводили в диапазоне величин отношения массы иона к его заряду (m/e) 12-210. Экспериментальные данные (термодесорбционные кривые) представляли собой зависимости интенсивности масс-спектральных линий продуктов термодесорбции с поверхности волокна от температуры образца (рис.1, 2). Анализ этих кривых позволяет выделить температурные диапазоны, в которых газовыделение имеет максимумы. По форме кривой и температуре прохождения максимума можно судить о характере связи десорбирующихся веществ с поверхностью волокна. По масс-спектрам идентифицируются десорбирующиеся вещества.

На большинстве термодесорбционных кривых видно, что интенсивное газовыделение начинается сразу после начала нагрева образца. Это свидетельствует о десорбции соединений, физсорбированных на поверхности волокон. Расшифровка масс-спектров показывает, что при температуре примерно 80°C десорбируются вещества фенольного типа (m/e 205, 206, 145), содержащие одно бензольное кольцо (см. (см.рис.1, а, кривая 1).

При $120-160^\circ\text{C}$ широкий максимум газовыделения и подобную форму имеют масс-спектральные линии с m/e 57, 43, 55, 71, 41, 69, 85, 83, 97, 95, 27, 42, 68, 109, 39, 107 (см.рис.1, а, кривые 3, 4). Соотношение интенсивностей этих линий может быть объяснено суперпозицией масс-спектров предельных углеводородов линейного, циклического и разветвленного строения с длиной цепи до 30 атомов углерода.

При температурах примерно 160°C более узкий максимум имеют линии с m/e 178, 179, 176 (см. рис.1, а, кривая 2), относящиеся к масс-спектрам ароматических органических соединений, содержащих два или три бензольных кольца (например, дифенилацетилен и фенантрен). В диапазоне температур $180-200^\circ\text{C}$ достигается максимум

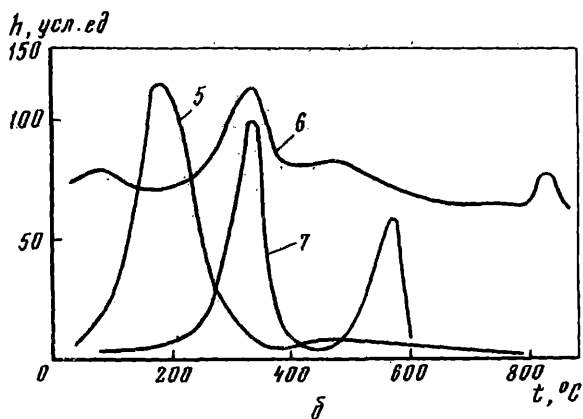
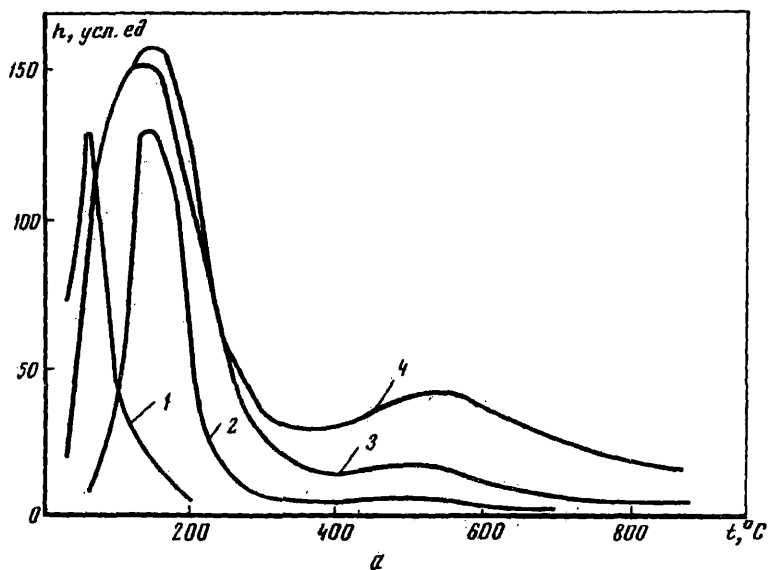


Рис.1. Температурная зависимость интенсивности масс-спектральных линий продуктов термодесорбции с поверхности исходного волокна ВПР-19С с m/c :
 а - кривые 1-4; б - кривые 5-7:
 1 - 205(0,5); 2 - 178 (0,3); 3 - 57(2); 4 - 41(1);
 5 - 149 (0,3); 6 - 18 (1); 7 - 31 (0,2) (В скобках указан масштаб по оси ординат)

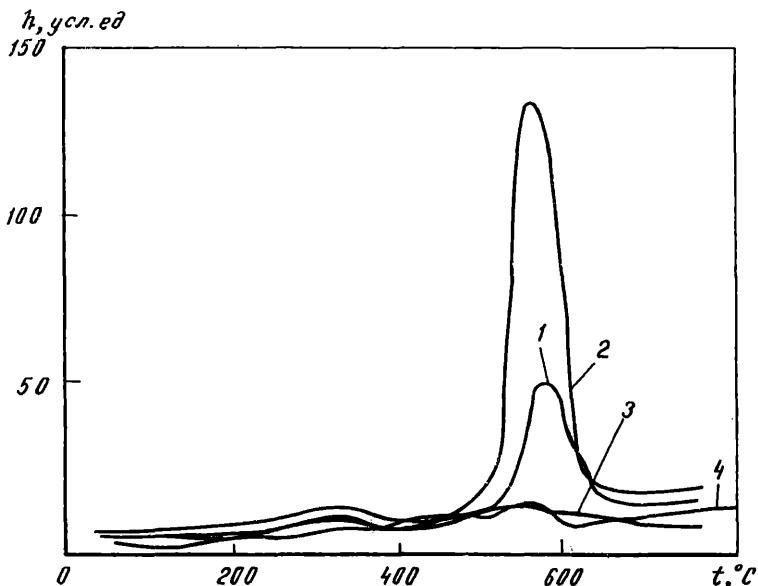


Рис.2. Зависимость интенсивности масс-спектральных линий с m/e 44, характеризующих десорбцию CO_2 с поверхности волокна ВПР-19С: 1 – исходного; 2 – очищенного при нагреве на воздухе; 3 – в высоком вакууме; 4 – в форвакууме

газовыделения кислородсодержащих органических соединений типа фталаты (см.рис. 1, б, кривая 5).

По-видимому, десорбирующиеся в рассмотренных температурных областях органические молекулы были физсорбированы поверхностью волокна в процессе его остывания в атмосфере летучих при изготовлении.

Следующий максимум газовой выделения происходит при температуре 335°C . Резко выраженный максимум имеют линии с m/e 26, 29, 27, 28, 15, 45, 30, 31, 39, 42, 18, 17, 69, 44. Форма максимума и температура его прохождения (см.рис.1, б, кривые 6, 7; рис.2, кривая 1) свидетельствуют о десорбции хемосорбированных на поверхности функциональных групп, к числу которых относятся гидроксильные (фенольные), карбонильные, карбоксильные, метильные, так как среди продуктов десорбции идентифицируются H_2O , CO_2 , CH_3OH .

При нагреве образца выше 400°C наблюдается газовойделение веществ, которым соответствуют линии с m/e 55, 147, 71, 95, 77, 79, 67, 41, 31, 42, 39, 27, 28, 29, 43, 50, 57, 52, 53. максимум

газовыделения пологий и приходится на температуры 520–560°C (см.рис. 1, а, кривые 3, 4). По-видимому, при этих температурах идет термическая деструкция пространственно сшитых трехмерных полимерных молекул, сформировавшихся на поверхности волокон при их остывании в атмосфере летучих.

При температуре примерно 580°C регистрируется высокий пик на линии с m/e 44 (см. рис. 2, кривая 1), а также значительно более слабые пики на линиях с m/e 28, 16, 31, 45 (см.рис. 1, б, кривая 7), свидетельствующие о разрушении функциональных групп поверхности с выделением в основном CO₂. Очевидно, при этой температуре происходит разрушение кислотных поверхностных оксидов.

После первого нагрева волокно остывало в вакууме и в холодном виде имело контакт в течение 2–3 ч с атмосферным воздухом. Газовыделение этого образца, исследованное методом ТДМС, существенно отличается от описанного выше. Единственным источником газовыделения является десорбция функциональных групп поверхности в диапазоне температур 320–350°C и при 580°C. При этом газовыделение CO₂ при 580°C уменьшается в шесть раз. Таким образом, термовакуумная обработка (нагрев до температуры 900°C при давлении $133,3 \cdot 10^{-7}$ Па) может быть применена для очистки поверхности волокна от сорбированных на ней органических загрязнений.

В работе были опробованы еще два возможных режима очистки поверхности волокна:

1. Термовакуумная очистка при нагреве до 750°C в форвакууме ($133,3 \cdot 10^{-2}$ Па), которая приводит к результатам, аналогичным полученным при нагреве в высоком вакууме;

2. Термическая очистка при нагреве до 350°C на воздухе, которая приводит к исчезновению газовыделения при температурах 520–560°C, то есть разрушению поверхностных молекул полимерного типа; к увеличению в 2,3 раза газовыделения CO₂ при температуре 580°C, то есть к увеличению степени окисления поверхности волокна; к уменьшению в 4 раза (линия с m/e 57) физсорбированных на поверхности углеводородов и уменьшению энергии их связи с поверхностью (сдвиг положения максимума со 160 на 80°C), то есть к неполной очистке поверхности. Последний факт можно объяснить тем, что образец нагревали в замкнутом объеме печи. Возможно, что использование печи с продувом приведет к более полной очистке поверхности волокна.

Проводили сравнение поверхностных свойств волокон в исходном состоянии и после очистки их в форвакууме при 750°C, исполь-

зуя метод "сидячей" капли [3]. Исследуемое волокно обсыпали порошком среднетемпературного каменноугольного пека, вместе с налипшими на него крупинками помещали в термостат с температурой 170°C и выдерживали в нем заданное время. При этом пек образовывал на поверхности волокна капли. Обсчет формы капель показывает, что в случае исходного волокна угол смачивания поверхности волокна пеком не превышает 28° , а в случае очищенного волокна он всегда больше 42° . Таким образом, термовакуумная очистка поверхности волокна приводит к улучшению смачиваемости ее пеком при температуре 170°C .

Анализ интенсивностей масс-спектральных линий для различных функциональных групп поверхности показывает, что основными функциональными группами являются кислотные поверхностные оксиды, разрушающиеся при 580°C . Сравнение интенсивностей линии с m/e 44 при этой температуре (см.рис.2) для образцов волокон в исходном состоянии и очищенных при нагреве в высоком вакууме, форвакууме и на воздухе показывает, что эти функциональные группы образуются при контакте кислорода с нагретой поверхностью углеродного волокна. По оценке, проведенной с учетом чувствительности масс-спектрометра, на 1 м^2 теоретической поверхности у исходного волокна выделяется 4,2 молекулы CO_2 , у волокна, очищенного при нагреве на воздухе, в высоком вакууме и форвакууме — 9,6; 0,7; 0,3 молекулы соответственно.

Количество CO_2 , выделяющегося при 580°C , может служить критерием степени окисления поверхности волокна, в том числе перед его использованием в качестве наполнителя. Значительное выделение CO_2 с поверхности исходных волокон свидетельствует о том, что при их изготовлении в окружающей волокна атмосфере присутствует кислород.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Багров Г.Н.// Структура и свойства углеродных материалов. М.: Металлургия. 1987. С.17-26.
2. Материалы IX Всесоюз.конф. по масс-спектрометрии. Секция 7. Сумы, 1986. С.130.
3. Практикум по полимерному материаловедению/Под ред.Бабаевского П.Г. М.: Химия. 1980. 255 с.

В.В.Кулаков, А.М.Кенигфест, И.В.Жак, С.Х.Ким
Е.Н.Сизикова, А.И.Павлова

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОПИТКИ ТКАНИ НА ФРИКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛА ТЕРМАР-ТД

Изготовление изделий фрикционного назначения из углерод-углеродных материалов типа Термар представляет собой совокупность большого количества разнообразных технологических стадий, каждая из которых может оказывать существенное влияние на эксплуатационные свойства материалов. При этом определяющее влияние на формирование структуры конечного материала могут оказывать начальные стадии, например, при получении материала Термар-ТД пропитка ткани пеком. Пек необходим для образования углеродной матрицы в тканевых слоях композиционного материала, а также для фиксации ткани при ее раскрое.

Исследовали влияние условий пропитки ткани ТН-2М производства Днепровского электродного завода среднетемпературным каменноугольным пеком (температура размягчения 65–75°C) на фрикционные характеристики получаемого на ее основе материала Термар-ТД. На ткань наносили равномерным слоем порошок пека, после чего ее протягивали через печь, нагретую до одной из температур: 120, 165 или 200°C (продолжительность пребывания ткани в печи составляла 3 мин). Из ткани, пропитанной пеком, вырезали заготовки в виде колец наружным диам. 420 и внутренним 220 мм. Путем послойной укладки в форму заготовки ткани и приготовленной в лопастном гидросмесителе смеси дискретных волокон ВПР-19С с пеком получали пресс-пакет, который уплотняли прессованием под давлением 8 МПа при 165°C. В одном из экспериментов использовали отрезки ткани, не пропитанные пеком.

Спрессованные заготовки подвергали фиксированному обжигу при 1000°C, затем пяти циклам дополнительных пекопропиток и обжигов, термической обработке в вакууме при 2000°C в течение 1 ч и после вырезки образцов для испытаний пироуплотнению в течение 90 ч.

Фрикционные испытания проводили на машине трения ИМ-58 при следующих условиях нагружения:

Начальная скорость торможения	20 м/с
Момент инерции маховых масс	0,505 кг·м ²
Запас кинетической энергии	99,96 кДж
Давление прижатия	710 кПа

Результаты фрикционных испытаний и испытаний на изгиб с некоторыми другими характеристиками образцов приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Физико-механические и структурные характеристики образцов материала Термар-ТД на основе ткани, пропитанной пеком при различных температурах

Темпера- тура пропит- ки, °С	Плот- ность, г/см ³	Относи- тельная порис- тость, %	Анизо- тропия диамаг- нитной воспри- имчивости	Предел проч- ности при из- гибе, МПа	Кoeffи- циент трения	Износ пары, мкм/торм
Ткань без пропит- ки	1,71	6,2±0,8	0,070	86,0±10	0,36	3,9±0,7
120	1,73	5,6±0,7	0,100	94,0±15	0,36	6,4±1,5
165	1,70	5,8±1,0	0,085	61,0±15	0,38	9,8±3,0
200	1,73	6,4±0,7	0,070	83,0±12	0,40	9,8±1,5

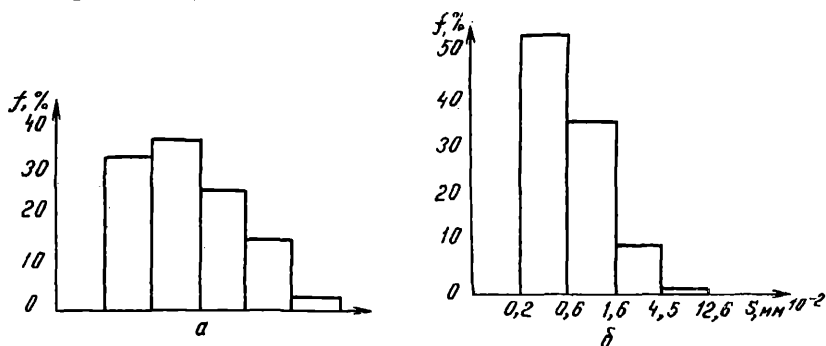
Анализ приведенных в табл. I данных показывает, что износ образцов при трении значительно возрастает с повышением температуры пропитки до 165–200°C, в меньшей степени изнашиваются образцы, при изготовлении которых была использована не пропитанная пеком ткань. При этом изменение величины износа не коррелирует со значениями плотности и пористости, а также механической прочности, которые практически не зависят от условий пропитки ткани. Оно не может быть объяснено и различиями в степени текстурированности углеродной матрицы, поскольку характеризующие ее значения анизотропии диамагнитной восприимчивости образцов с разной температурой пропитки ткани также близки между собой.

Для выяснения причин увеличения износа с повышением температуры пропитки изучали микроструктуру образцов в растровом электронном микроскопе. Обращает на себя внимание наличие в материале на основе ткани, пропитанной при повышенных температурах, крупных пор (размерами 100 мкм), расположенных в местах пересечения

основных и уточных нитей ткани. Такие крупные поры в образцах, полученных с применением ткани, не пропитанной предварительно пеном или пропитанной при температуре 120°C , не обнаружены. Подтверждением этому служат гистограммы распределения пор по размерам, полученные на микроскопе, оборудованном приставкой для автоматического количественного анализа изображений (рисунок). Гистограммы свидетельствуют о смещении максимума распределения к более крупным порам при повышении температуры пропитки от 120 до 200°C .

Таким образом, повышение температуры пропитки ткани, вопреки известным представлениям приводит к ухудшению качества ее пропитки, что выражается в появлении значительного количества крупных пор. Этот результат можно объяснить, предположив, что на стадии так называемой пропитки ткани пропитки как таковой не происходит. Она осуществляется под давлением в процессе прессования пресс-пакета. При этом предварительный нагрев дисперсного порошка пены до повышенных температур вызывает увеличение его вязкости, обусловленное изменением фракционного состава.

Для проверки этого предположения определяли фракционный состав и температуру размягчения пены, подвергнутого барботированию при $120-200^{\circ}\text{C}$ воздухом и азотом, с целью имитации условий контактирования порошка с атмосферой. Данные табл. 2 подтверждают возможность уменьшения содержания легких фракций и связанного с ним повышения температуры размягчения пены, а следовательно, и его вязкости при температуре нагрева в результате окисления кислорода воздуха.



Распределение пор по площади сечения образцов материала Термар-ТД, полученного на основе ткани с различными температурами обработки, $^{\circ}\text{C}$:

1 - 200 ; 2 - 120

Т а б л и ц а 2

Изменение фракционного состава и температуры размягчения каменноугольного пека после продувки газами при различных температурах

Температура, °С		Время про- дувки, ч	Фракционный состав		
нагрева	размягчения		α	β	γ
-	76	-	27,0	57,0	16,0
		Воздух			
120	80	1	27,8	60,9	11,3
120	81	5	33,0	55,5	11,5
150	92	1	28,1	60,2	11,7
150	94	2	30,6	57,4	12,0
200	96	1	33,4	59,9	16,7
200	111	5	36,5	58,2	5,3
		Азот			
120	76	1	27,8	56,2	16,0
120	77	5	28,8	54,6	16,6
200	76	1	28,1	58,9	13,0
200	78	5	29,5	61,0	19,5

Таким образом, изменение технологического режима начальной стадии получения ткани весьма существенно влияет на структуру и фрикционные свойства конечного материала Термар-ТД. Крупные поры, формирующиеся в процессе прессования, по-видимому, являются закрытыми и не изменяются на последующих переделах. Именно их присутствие при неизменной величине общей пористости отрицательно влияет на износостойкость, вероятно, вследствие перехода от нормального истирания к глубинному вырыванию материала при трении.

Результаты исследования позволяют сделать заключение о том, что пропитку ткани пеком целесообразно проводить при пониженных температурах (не более 120°C) или для фиксации ткани использовать другое органическое вещество (например, поливиниловый спирт), не дающее значительного коксового остатка.

А.И.Казбеков, В.Я.Котосонова, А.Л.Декалов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИК-ТЕРМОГРАФИИ ДЛЯ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (УУКМ)

По возможности применения теплового контроля (ТК) все объекты исследования можно разделить на пассивные — не выделяющие тепла, и активные — содержащие источники аномального тепловыделения. УУКМ относятся к материалам первого типа и не являются традиционными объектами теплового контроля (ТК), однако специфические особенности и возможности метода ИК-термографии, такие как быстроедействие, возможность одностороннего доступа, дистанционность, позволяют использовать его как успешное дополнение к применяемым в настоящее время прочим методам контроля качества УУКМ.

Для создания теплового потока используют внешние (традиционные электрические, ламповые нагреватели) и внутренние (нагрев проходящим электрическим током) источники, образуя возможность для применения метода активного теплового контроля (АТК). Особенности последнего: локализация температурного перепада ΔT в участке над дефектом при отсутствии его резких границ, нестационарный характер ΔT , существенная зависимость этой величины от глубины залегания дефекта. При наличии внутренних дефектов исходя из предположения, что теплопроводность дефекта ниже, чем теплопроводность основного материала, вследствие теплового сопротивления дефекта тепло накапливается в слое до дефекта и наблюдается недостаток тепла в слое за дефектом.

Информативным параметром в методе АТК является распределение температуры по поверхности ближайшей к наблюдателю стороны изделия, критериями дефектности выбраны абсолютные и относительные характеристики температуры: абсолютный температурный перепад над дефектом $\Delta T(\tau_i)$ и температурный контраст $D = \Delta T(\tau_i) / \bar{T}$, где $\bar{T}(\tau)$ — средняя температура нагрева, избыточная относительно начальной температуры. Правило принятия решений о наличии или отсутствии дефектов формулируется как превышение указанными параметрами соответствующих пороговых значений:

$$\Delta T(\tau_i) \geq S \sqrt{\Delta \bar{T}^2 a n}; \quad (1)$$

$$D(\tau_i) \geq S \sqrt{\frac{\Delta T h^2}{T^2(\tau)}},$$

- где $\frac{S}{\sqrt{\Delta T_{ан}^2}}$ — отношение сигнал/шум;
 $\sqrt{\Delta T_{ан}^2}$ — среднеквадратичное значение суммарного шума аппаратуры;
 $\sqrt{\Delta T_n^2}$ — среднеквадратичное значение структурной помехи, приведенное к значениям температуры.

Была поставлена задача связать указанные регистрируемые значения с локальными свойствами материала. Основными параметрами дефектов, влияющими на пространственно-временную структуру температурного поля, являются их размеры, глубина залегания и ориентация относительно основного теплового потока.

Дефектоскопический контроль проводился с помощью тепловизионной установки *AGEMA* (рабочий диапазон 8–12 мкм, максимальная чувствительность 0,07°C в интервале температур 20–1500°C) путем дистанционного сканирования поверхности и представления информации на экране, мощность лампового нагревателя 4 кВт. Возможности тепловизора дают возможность строить термопрофили любой выбранной поверхности.

В настоящее время актуален вопрос выбора дополнительных информационных признаков для применения ТК в качестве метода неразрушающего контроля углеродных материалов. Необходимость выявления новых признаков, позволяющих разделить дефекты и помехи, обусловлена тем, что в одномерном пространстве признаков, а в данном случае это амплитуда локального сигнала, чувствительность ТК ограничена тем, что значение температурного контраста над дефектом приблизительно равно величине $S(1)$.

Более эффективно разделение дефектов и помех в двумерном пространстве признаков [1]. В качестве второго признака можно выбрать, например, крутизну амплитуды локального температурного сигнала $f = \Delta T(\tau_i) / \Delta x_i$, где Δx_i — шаг измерений. Тогда на двумерном графике возможна классификация сигналов, описывающих области внутренних дефектов (а) и помех (б), центры которых разнесены по координате f . В частности, такое разделение сигналов, наблюдается, когда помехи обусловлены множественными дефектами поверхности, создающими локальный сигнал малой длины с большой амплитудой. В то же время локальные дефекты создают температурные перепады с более расплывчатыми границами, амплитуда этих перепадов может быть сравнима с амплитудой сигнала, созда-

ваемого помехой, а отношение f в этом случае существенно меньше.

Примером статистического подхода к анализу двумерных тепловых полей с применением метода распознавания образцов может служить алгоритм, изложенный в работе [2]. В основу метода положены следующие особенности ТК: места структурной неоднородности материала характеризуются локальным повышением или понижением температуры; соответственно общий тепловой фон становится выше (или ниже) по сравнению с фоном годного изделия.

Объект контроля представлял собой кольцо из материала Термар-АДФ, интенсивность теплового излучения которого описывалась дискретной функцией $k_i(z_i, \theta_i)$, $i = 1 \dots n$, где n — число точек с координатами z , θ (радиус и периметр изделия), в которых измеряли интенсивность ИК-излучения. Выбрали пять признаков оценки:

общий фон излучения, характеризуемый параметром $M = \sum_{i=1}^n k_i$;

геометрическое распределение температуры по оси θ_i , характеризуемое параметром $\theta_K = \sum_{i=1}^n \frac{\theta_i k_i}{M}$;

геометрическое распределение температуры по оси z_i , характеризуемое параметром $z_K = \sum_{i=1}^n \frac{z_i k_i}{M}$;

дисперсия сигнала относительно оси θ

$$\rho_\theta = \left(\sum_{i=1}^n k_i z_i^2 / M \right) - z_K^2;$$

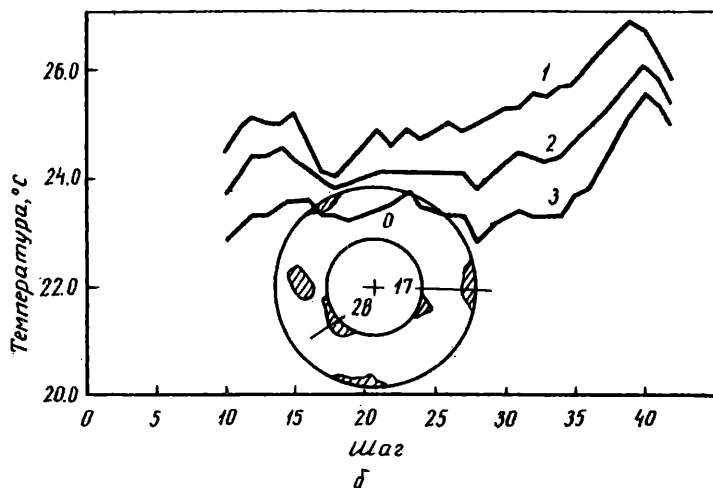
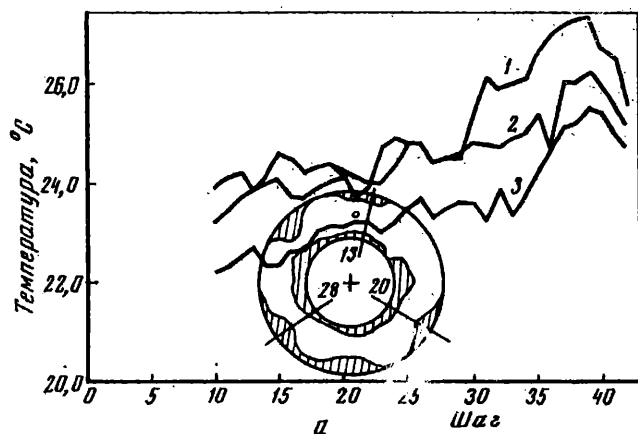
дисперсия сигнала относительно оси z

$$\rho_z = \left(\sum_{i=1}^n k_i \theta_i^2 / M \right) - \theta_K^2.$$

Для обучающей выборки с количеством изделий N измеряли значения интенсивности ИК-излучения и вычисляли указанные параметры, а также центры всех параметров для контрольной бездефектной выборки N_1 (N_1 — подмножество N). Параметром алгоритма являются допустимые уровни ошибок P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 , указывающие, какой процент годных изделий первого класса правило принятия решений относит к дефектным. Исходное множество Q делят на подмножества Q_1, Q_2 , используя неравенство $|N - N_i| < z_1$, где z_1 — наименьшая граница, при которой в множество Q_2 попадает не более $P_1 N_1 / 100$ изделий первого класса. Далее множество Q_1 делится на подмножества Q_1', Q_2' соответственно по параметру θ_K . Затем аналогично отыскивают величины $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$. В результате границы Γ_1 – Γ_5 определяют второй класс дефектных изделий с ошибкой, не превышающей $P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5$ процентов.

Описанный алгоритм, реализованный на ЭВМ, был использован для экспериментальной оценки качества колец из материала Термар-АДФ. Тепловым методом исследовали степень структурной неоднород-

дности четырех партий изделий в количестве 30 штук. Положенный в основу этого алгоритма общий подход к анализу тепловых полей дает возможность применять его для решения других задач ТК, в которых необходимо оценить качество контролируемого изделия по характеру теплового поля.



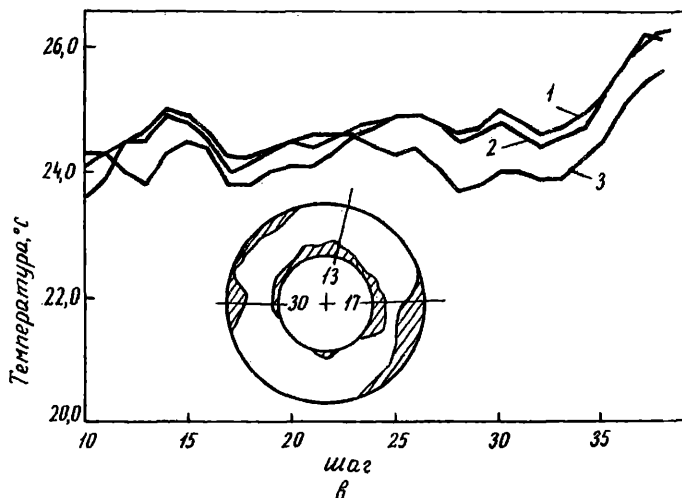


Рис.1. Термопрофили теплового и картограммы ультразвукового контроля колец из материалов типа Термар с различным содержанием наполнителя и матрицы, %: а - 60 и 40, б - 50 и 50; в - 40 и 60 соответственно:

1, 2, 3 - внешний, средний и внутренний периметры колец

На рис.1 приведены термопрофили для изделий из материалов, отличающихся процентным соотношением наполнителя и матрицы. Всего по периметру колец производилось 26 замеров по внешнему, среднему и внутреннему периметрам. Некоторый рост температуры по среднему периметру объясняется наличием в материале большего количества волокна, которое является более теплопроводящим компонентом по сравнению с коксом (см.рис.1, а, кривая 2).

Для сравнения результатов эксперимент был проведен таким образом, что изделие прогревали сканирующим способом, не одновременно по всей поверхности (технически это трудно осуществимо, так как требуется нагреватель с однородным полем нагрева соответствующих размеров). Информационное температурное поле регистрировалось с противоположной стороны кольца тепловизором. Для непрерывного сканирования был создан стенд, расстояние между ламповым нагревателем и изделием 40 мм. Частота вращения детали (1 мин^{-1}) подбиралась до оптимального значения с точки зрения наблюдаемого температурного контраста.

Для сравнения и подтверждения результатов ТК на рис. I приведены картограммы результатов ультразвукового контроля тех же изделий. Штриховкой обозначены зоны дефектности с ослаблением акустического сигнала более чем 16 дБ.

На рис. 2 приведены характерные профили температур по сред-

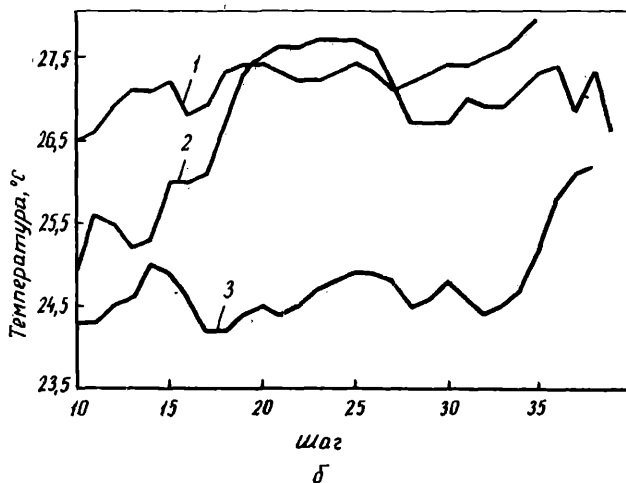
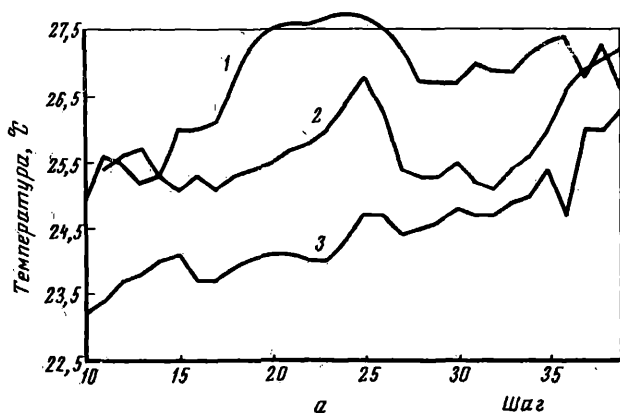


Рис.2. Термопрофили деталей материала:
а - с различной длиной волокна наполнителя, мм:
1 - 40; 2 - 20; 3 - 30;
б - полученных при различном давлении, МПа;
1 - 15; 2 - 8; 3 - 4

нему периметру детали для образцов с различной длиной волокна наполнителя и полученных при различных значениях давления. Полученные предварительные результаты исследований позволили сделать следующие выводы:

1. Метод ИК-термографии даёт возможность идентифицировать структурные неоднородности материала бесконтактным способом с высокой степенью достоверности;
2. Разрешающая способность метода при исследованиях материала Термар составила $0,4^{\circ}\text{C}/\text{мм}$;
3. Зона уверенного выявления неоднородности материала достигала по его глубине 25 мм. Наилучшая чувствительность метода наблюдалась в определении дефектов типа расслоение, пористость;
4. Положенный в основу предлагаемого алгоритма общий подход к анализу тепловых полей позволяет применять его для решения других задач ТК, в которых необходимо оценить качество контролируемого изделия по характеру теплового поля;
5. Метод обнаруживает чувствительность по отношению к различным технологическим параметрам (в частности, давлению прессования, составу композиции).

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Вавилов В.П. Тепловые методы контроля композиционных структур и изделий радиосэлектроники. М.: Радио и связь, 1984. 151 с.
2. Дудкин В.М., Чебанов В.В. Прогнозирование надежности изделий электронной техники по картине теплового поля на основе методов распознавания образцов//Электронная техника. Сер.8. М.: Управление качеством и стандартизация. 1970. Вып.10 (52). С.20-23.

УДК 661.66.5:534

М.М.Ляховицкий, В.Я.Котосонова

ПРИМЕНЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Большинство изделий из углеродных композиционных материалов (УКМ) представляют собой тонкостенные конструкции. При высоких экономических и энергетических затратах на производство таких

конструкций к последним предъявляются жесткие требования в отношении надежности при эксплуатации в условиях воздействия скоростных высокотемпературных потоков плазмы и повышенных вибраций. Поэтому любые исследования, направленные на создание и развитие неразрушающих методов контроля качества УКМ (в том числе и акустических методов), исключительно актуальны.

Традиционные методы акустической дефектоскопии при контроле композитов на основе углерода особенно при высокой шероховатости поверхностей не всегда эффективны. Кроме дефектоскопии необходимо еще оценивать упругие свойства материала изделий. Предлагается акустический метод неразрушающего контроля качества материала тонкостенных конструкций из углеродных композитов. Метод относится к группе веолосимметрических методов и основан на законах распространения акустических волн Лэмба, являющихся основным типом колебаний, распространяющихся в плоскости тонких упругих пластин при условии

$$H/\lambda < 1,$$

где H — толщина пластины;
 λ — длина волны Лэмба [1].

Различают два типа волн Лэмба: симметричные (S) и антисимметричные (a), реализующиеся в нескольких формах. При условии $H/\lambda \ll 1$ (а именно такое условие оказалось оптимальным для УКМ) осуществляются лишь нулевые моды колебаний S_0 и a_0 [1, 2]. На рис. 1 показана зависимость скорости распространения

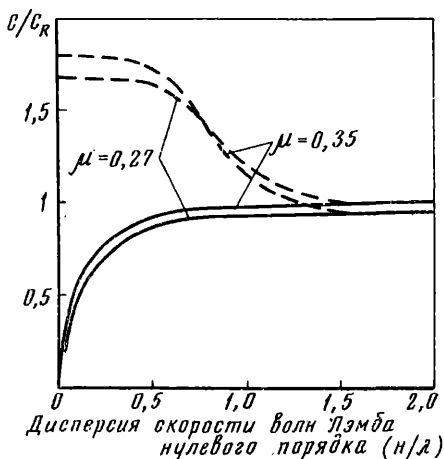


Рис.1. Дисперсия скорости распространения волн Лэмба нулевого порядка:

H — толщина пластины; λ — длина волны; μ — коэффициент Пуассона:

— — — симметричные
 ————— антисимметричные

S_0 и a_0 от толщины пластины (геометрическая дисперсия скорости). По оси ординат отложено отношение скоростей волн Лэмба и волны Рэлея (C/CR). Видна существенная дисперсия скорости антисимметричных волн Лэмба в диапазоне $H/\lambda \ll 1$, что позволяет при структурной однородности материала контролировать толщину пластины, а при постоянной толщине — находить области его структурной неоднородности, поскольку скорость распространения a_0 зависит, в конечном итоге, от изгибной жесткости пластины, определяемой ее толщиной и дефектностью. Волны S_0 в указанных областях не обладают дисперсией, и их скорость является функцией лишь упругих свойств материала.

Для значений толщины пластины $H > \lambda$ различия между a_0 и S_0 постепенно стираются и волны Лэмба вырождаются в волну Рэлея.

Модуль упругости ортотропной пластины в i -м направлении связан со скоростью распространения симметричных волн соотношением, справедливым для ортотропного слоя [3]:

$$E_{0i} = (1 - \mu_{ij} \mu_{ji}) \rho C_i^2;$$

$$E_i = \frac{E_{0i}}{1 - \mu_{ij} \mu_{ji}} = \rho C_i^2$$

где E_{0i} , E_i — динамические модули Юнга и упругости пластины в i -м направлении соответственно;

μ — коэффициент Пуассона;

i — направление действия силы (акустического возмущения);

j — направление поперечной упругой деформации при акустическом возмущении пластины;

ρ — плотность материала;

C_i — скорость симметричной волны Лэмба S_0 в i -м направлении.

Исследовали скорость распространения антисимметричных и симметричных волн Лэмба в фрагментах и припусках деталей из плоскоармированных УКМ, полученных по газофазной и жидкофазной технологиям (УКМГ и УКМЖ соответственно) в диапазоне частот при $H/\lambda \ll 1$. Возбуждение и прием акустических колебаний осуществлялись с помощью пьезопреобразователей из керамики ЦТС-19 с экспоненциальными волноводами, что позволяло практически полностью исключить влияние шероховатости поверхности и создавать цилиндрический (в случае плоскости) фронт волны. Последнее обстоятельство

особенно важно при проведении измерений в разных направлениях, необходимых для получения полного тензора упругости. Схема ввода-вывода волн Лэмба представлена на рис.2.

Возбуждение и прием S осуществляли по схеме, приведенной на рис. 2а,б.

При возбуждении и приеме волн α_0 волноводы располагались перпендикулярно к поверхности (см.рис.2,в), что дало основание пренебречь слабой зависимостью скорости распространения α_0 от угла ввода-вывода [4]. Измерения проводили с помощью аппаратуры УК-ЮНМС с погрешностью, оцениваемой в 2%. Соответственно ошибка определения модуля упругости с учетом погрешности при определении плотности достигала 5%.

Для сопоставления данных по упругим свойствам материала, полученных акустическим методом, с данными механических испытаний исследованные пластины разрезали параллельно образующим деталей на стержневые образцы. Затем измеряли величину скорости ультразвуковых колебаний C_0 стержней, связанную с динамическим модулем Юнга материала соотношением

$$E_{0i} = \rho C_{0i}^2$$

Попутно получили соотношения между скоростями C_x и C_{0x} (вдоль образующей), дающие возможность по величине модуля Юнга, полученной на образцах акустическим методом или с помощью механических испытаний, определять модуль упругости E_x материала в составе конструкций.

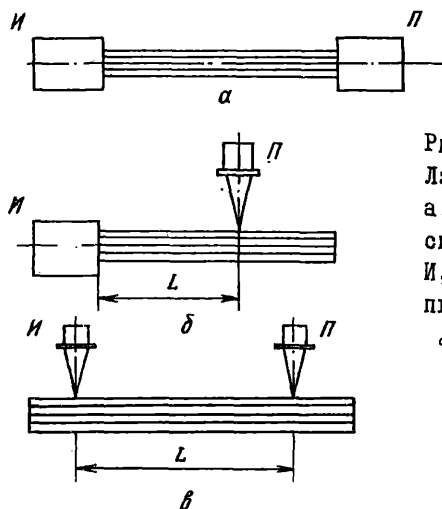


Рис.2. Схема возбуждения волн Лэмба в пластинах из УМК:
а, б – симметричных; в – анти-симметричных;
И, П – излучающий и приемный пьезопреобразователи;
 α – база прозвучивания

Для УКМЖ: $C_{ox}/C_x=0,961$; $E_x=1,082E_{ox}$.

Для УКМГ: $C_{ox}/C_x=0,970$; $E_x=1,063E_{ox}$.

На рис.3 представлены зависимости полученных с помощью акустических измерений динамических модулей Юнга материалов обоих видов от направления вырезки образцов относительно оси X (см.рис.3, кривые 1). Здесь же для сопоставления даны зависимости модуля Юнга, определенного при статических испытаниях, от направления вырезки образцов (см.рис.3, кривые 2), полученные в результате механических испытаний тех же образцов. Сопоставляемые кривые проходят практически эквидистантно. Расхождение данных акустических измерений и механических испытаний составляет от 13 и 20% в направлении образующей до 38 и 18% в окружном направлении для УКМГ и УКМЖ соответственно.

По результатам измерений скорости распространения антисимметричной волны Лэмба a_0 были отобраны фрагменты изделий,

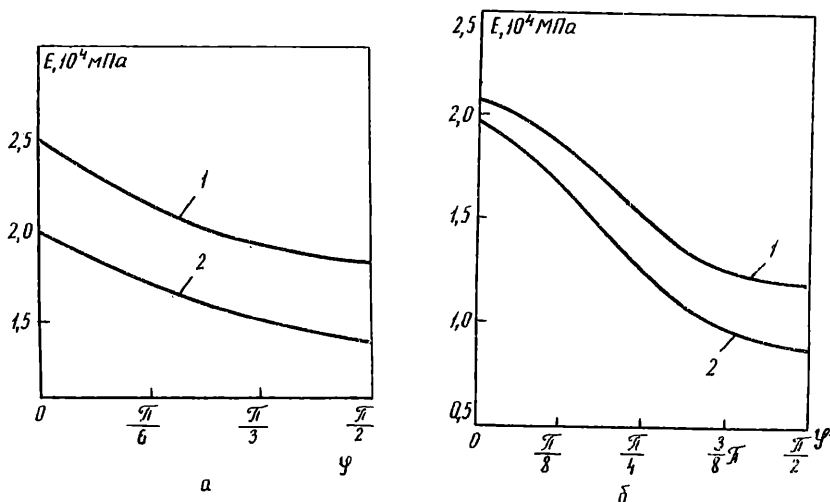


Рис.3. Зависимость модуля Юнга от направления измерения для:

а - УКМЖ; б - УКМГ:

1, 2 - зависимости динамических модулей Юнга от направления вырезки образцов, полученные с помощью акустических измерений и механических испытаний соответственно:

χ - угол направления вырезки образцов от оси X

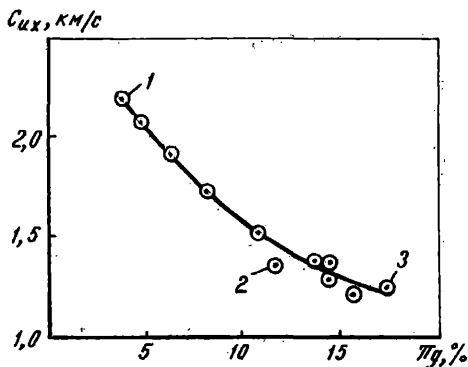


Рис.4. Зависимость скорости распространения антисимметричных волн Ламба типа УКМЖ от величины пористости, %:
1 - 3,75; 2 - 12,3; 3 - 17,2

имеющие экстремальные и средние (типичные) значения C_{ui} (где C_{ui} - скорость распространения волны a_0). Из отобранных фрагментов изготовили образцы для исследования плотности ρ и открытой пористости P_g .

Анализ результатов показал, что нет явной зависимости скорости симметричных волн от пористости, в то время как скорость антисимметричных волн зависит от пористости P_g для материала типа УКМЖ (рис.4).

Рассмотрены микрошлифы исследованных образцов и дан анализ формы их пор. Уменьшение скорости распространения волны a_0 происходит в областях, где поры нарушают межгугтовые адгезионные связи в материале. При этом поры достигают десятых долей миллиметра в поперечнике, образуя фактически межгугтовые расслоения.

Аналогичные результаты получены для образцов типа УКМГ. Количественная оценка структурных параметров в данном случае не проводилась. Типичные значения скоростей антисимметричных волн Ламба C_{ux} при отсутствии межстежковых расслоений в материале - (1,45-1,64) км/с. При их наличии $C_{ux} = (1,10-1,15)$ км/с. Таким образом, межстежковые расслоения приводят к падению изгибной жесткости материала и соответствующему уменьшению C_{ux} на 32-44%.

Протяженность зон, содержащих указанные дефекты, определяется длиной возбуждаемой в материале акустической волны: $l = \frac{\lambda}{2}$, где l - длина дефектной зоны по линии измерения. Это соответствует 40-60 мм для обоих типов исследованных материалов.

Таким образом, использование волн Лэмба для контроля качества тонкостенных изделий из углеродных композитов позволяет оценивать упругие характеристики и структурные особенности материала.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Физическая акустика /Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1966. Т. I. 592 с.
2. Викторов И. А. Физические основы применения ультразвуковых волн Рэлея и Лэмба в технике. М.: Наука, 1966. 168 с.
3. Латищенко В. А. Диагностика жесткости и прочности материалов. Рига: Зинатне, 1968. 320 с.
4. Дзенис В. В. Применение ультразвуковых преобразователей с точечным контактом для неразрушающего контроля. Рига: Зинатне, 1987. 263 с.

УДК 661.66:541.13

П. Н. Другов, С. И. Яковлев, Г. А. Кравецкий, А. Ф. Кутейников

УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ МИКРОДУГОВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

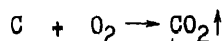
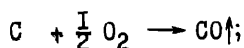
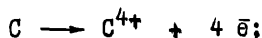
Уникальные свойства материалов на основе углерода позволяют успешно использовать их в изделиях, эксплуатируемых при высоких температурах. Вместе с тем эти материалы имеют низкую окислительную стойкость, что вызывает необходимость их защиты при работе в окислительных средах.

Существующие методы нанесения защитных покрытий на углеродные материалы технологически сложны, в большинстве случаев не обеспечивают газонепроницаемости получаемых покрытий и не отвечают современным экологическим требованиям.

В связи с этим большой интерес представляют современные электрохимические методы нанесения защитных покрытий из водных растворов электролитов и, в частности, метод микродугового оксидирования металлов [1, 2].

Дальнейшая разработка этого метода применительно к углеродным материалам проводилась во НИИ графите. Определены основные условия, необходимые для реализации процесса микродугового электролиза на углеродных материалах.

Ранее считалось, что при анодной поляризации углеродных материалов должно происходить только их анодное растворение по реакциям:



Причем с увеличением задаваемого напряжения скорость растворения углерода и сила тока в цепи должны возрастать. Однако в действительности этого не происходит.

На рис. I схематично представлены те изменения, которые происходят в процессе анодного растворения углерода с повышением задаваемого напряжения. Как следует из анодной поляризационной кривой графита, сила проходящего в цепи тока и соответственно скорость растворения углерода первоначально возрастают, а затем, при достижении некоторого критического потенциала ($U_{кр}$), существенно, в десятки раз уменьшаются (см. рис. I, а).

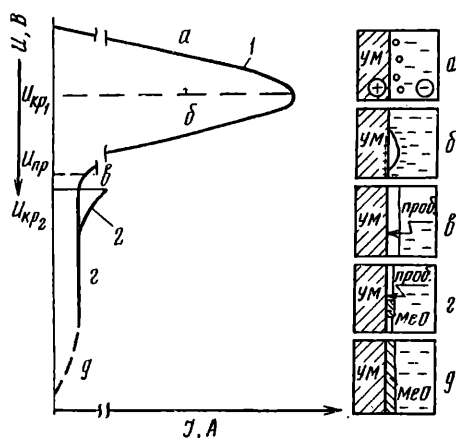


Рис. I. Схема образования оксидных покрытий методом микродугового электролиза на углеродных материалах:
1 - углеродный материал без покрытия; 2 - углеродный материал с нанесенным диэлектрическим слоем

Подобное явление впервые наблюдалось на угольном электроде при проведении электролиза из расплава солей и связывалось с выделением пузырьков газа на поверхности анода, которые, экранируя часть поверхности анода, создавали дополнительное сопротивление [3]. При повышении потенциала анода количество таких пузырьков увеличивается. Это приводит к дальнейшему уменьшению силы тока. При определенном значении потенциала пузырьки сливаются

воедино, образуя сплошной газовый диэлектрический слой (см. рис. I, б). Следующее повышение значения потенциала анода (до $U_{пр}$) приводит к электрическому пробое этого слоя (см. рис. I, в). В месте пробоя возникает электрическая дуга с температурой примерно 3000°C, в зоне которой и происходит формирование собственно покрытия [I].

Как только в данной точке покрытие оказывается сформированным, электросопротивление этого участка становится больше, чем у соседних участков анода, и дуга смещается на них (см. рис. I, г). Таким образом, дуга обрабатывает всю поверхность, формируя на ней оксидное покрытие. Как только такое покрытие сформировано, ток в цепи становится равным нулю и процесс автоматически прекращается (см. рис. I, д).

Из рис. I следует, что наиболее энергоемкими являются начальные стадии процесса (а и б), когда происходит формирование газового диэлектрического слоя. Значительной энергоемкости можно избежать, если предварительно нанести на поверхность обрабатываемых изделий какой-либо диэлектрический слой (например, клей БФ-6). В этом случае процесс при напряжении $U_{кр2}$ начинается с пробоя нанесенного диэлектрического слоя (см. рис. I, в, кривая 2).

Таким образом, первым условием, необходимым для реализации метода микродугового электролиза на углеродном материале, является нанесение на него диэлектрического слоя, при последующем пробое которого возникает высокотемпературная электрическая дуга.

Вторым неперемнным условием является правильный выбор электролита. В отличие от известных электрохимических способов получения металлических покрытий, в которых вещество из электролита осаждается на катод (обычный электролиз), при микродуговом электролизе покрываемым объектом является анод. Известны и другие методы, где покрываемым объектом является анод. Однако в этих случаях покрытие образуется из материала подложки (химическое или электрохимическое оксидирование), в качестве которой обычно используются металлы, склонные в определенных условиях к переходу в пассивное состояние.

В данном случае покрытие образуется на аноде не из материала подложки, а из электролита в зоне действия высокотемпературной дуги. Указанные особенности определяют подход к выбору оптимальных соединений, способных использоваться в качестве электролита при микродуговом электролизе.

В водных растворах соли диссоциируют с образованием катиона-металла и аниона-кислотного остатка. Последний под действием электрического поля начинает двигаться к аноду, и именно из кислотных остатков формируется покрытие. Следовательно, он должен содержать атом какого-либо элемента, который и определяет получаемое покрытие. Этому требованию отвечают кислотные остатки металлосодержащих кислот. Соли этих кислот, такие как $NaAlO_2$, K_2SiO_3 , Na_2TiO_3 , K_2CrO_4 и другие, могут служить электролитом при микродуговом электролизе. Из перечисленных солей образуются соответственно покрытия оксидов алюминия, кремния, титана, хрома.

Формирование покрытия происходит следующим образом. После диссоциации в воде соли ее кислотный остаток под действием поля движется к аноду и попадает в зону действия дуги, где подвергается термической диссоциации. Образовавшиеся при этом ионы металла и кислорода вновь вступают во взаимодействие, образуя оксид, который, спекаясь под действием дуги, образует покрытие. Как только на данном участке сформировалось оксидное покрытие (см. рис. 1, г), электросопротивление этого участка резко возрастает и дуга смещается на соседние участки, обрабатывая таким образом всю поверхность материала (см. рис. 1, д).

Третьим условием реализации микродугового электролиза на углеродных электродах является выбор типа пропускаемого тока. Попытки провести процесс с постоянным током (рис. 2, а), успехом не увенчались. Возникающие дуги горели в одном месте, не смещаясь, и покрытие не формировалось. Это, очевидно, связано с тем, что в зоне действия дуги при температуре порядка $3000^{\circ}C$ образование оксида затруднено и горячая на одном месте дуга прогревает только данный участок поверхности, уменьшая сопротивление покрытия и вследствие этого не смещаясь на соседние участки.

Покрытие удалось получить при использовании выпрямленного тока (см. рис. 2, б). Дуга в этом случае была прерывистой только при определенном значении напряжения. В результате удалось получить на поверхности анода — углеродного материала — сплошное защитное покрытие с нулевой газопроницаемостью. Однако наилучшие результаты были получены при использовании импульсного тока (см. рис. 2, в) с регулируемыми значениями времени прогрева дуги (заштрихованные участки на рис. 2, б, в) и паузы. Варьируя три основных параметра: напряжение (температура дуги), время прогрева материала ($\tau_{\text{дуги}}$) и время охлаждения ($\tau_{\text{паузы}}$), можно созда-

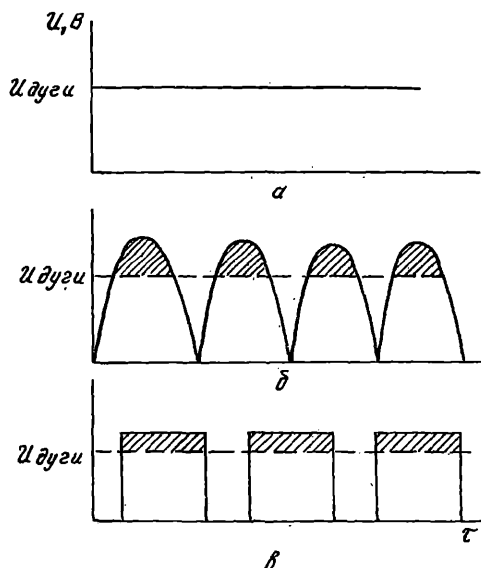


Рис.2. Форма тока, пропускаемого через электроды:
 а - постоянный; б - выпрямленный; в - импульсный

вать условия, оптимальные для образования покрытия того или иного типа.

Применение микродугового электролиза позволило получить на крупногабаритных изделиях сложной конфигурации из углеродных материалов равномерные газонепроницаемые покрытия с высокими защитными свойствами.

п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Николаева А.В., Марков Г.А., Пешевинский Б.И.// Изв. АН СССР. 1977. № 12. Вып.5. С.32-33.
2. А.с. 657908 СССР, МКИ В22Д 15/00 1976. Способ изготовления литейных форм и стержней//Открытие. Изобретения. 1979.
3. Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. М.: Металлургия. 1966. 588 с.

Л.А.Машкович, А.М.Фришберг, А.А.Стрелков, Т.Х.Узбекова,
Н.А.Кулакова, А.Т.Каверов

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОВЫХ ВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ, КАРБОНИЗАЦИИ И ГРАФИТАЦИИ

В результате термостабилизации, карбонизации и графитации исходного волокна получаются продукты, обладающие определенными свойствами, которые влияют на физико-механические показатели изготавливаемых углеродных волокон.

На стадии термостабилизации отмечено протекание двух процессов: в интервале температур 200–250°C происходит количественное накопление цепей полисопряжения структур ($2C=N-$) без изменения их длины и выше этой температуры возрастание длины участков сопряжения. Эта стадия считается одной из определяющих в процессе получения углеродных волокон. Результаты элементного анализа ПАН-волокна, проведенного разными исследователями, носят разноречивый характер. Так, содержание углерода, водорода, азота и кислорода в полностью окисленном ПАН-волокне, рассчитанное теоретически, исходя из предполагаемой формулы C_3HNO , соответственно равно 53,6; 1,64; 20,8; 23,8 [1]. Содержание же кислорода в окисленном ПАН-волокне в относительно жестких условиях, применяемых на практике, составляет 8–12%. По данным работы [2] содержание водорода начинает резко уменьшаться при температуре 300°C, то есть дегидрирование интенсивно происходит на первых стадиях карбонизации; содержание углерода монотонно увеличивается, при 1000°C оно еще не выше 93%, остальные 7% приходятся главным образом на азот. При 1600°C содержание азота и водорода близко к нулю.

Исследовали содержание кислорода, водорода, поверхностных групп в ПАН-волокнах промышленных и опытных партий отечественного производства на стадиях термостабилизации, карбонизации и графитации.

Определение кислорода проводили на установке горячей экстракции путем нагрева образца ПАН-волокна в среде аргона до 3000°C для полной экстракции кислорода, перевода образующегося оксида углерода в диоксид во второй печи при температурах до 600°C с использованием катализатора оксида меди и окончательного

определения кислорода в кулонометрической ячейке [3]. Погрешность определения при содержании кислорода 0,1–10% не превышает 0,05%.

Содержание водорода определяли на установке RH-2 фирмы "Леко" путем нагрева образца в потоке аргона при 2000°C и нахождения водорода по разности величины теплопроводности газа-носителя с водородом и без него. Относительная погрешность определения не превышает 2%.

Содержание карбоксильных групп определяли потенциометрическим методом. Так как это определение находится на грани чувствительности при малой (порядка 2 м^2) удельной поверхности ПАН-волокон, содержание поверхностных групп характеризовали косвенным методом по значению pH водного раствора хлористого бария после погружения в него волокна. Функциональные группы, взаимодействуя с хлористым барием, образуют определенное количество соляной кислоты, которая вызывает количественное изменение pH.

Анализ полученных результатов показывает, что недоокисленное волокно содержит менее 13% кислорода и около 4% водорода, pH при этом больше 7, что указывает на отсутствие поверхностных групп (таблица). В переоxygenном волокне содержание водорода уменьшается примерно до 1%, при содержании кислорода свыше 17 pH равно 5,2. Нормально окисленное волокно содержит 2% водорода и 14–15,5% кислорода, pH раствора составляет 5,9–6,3. Следует отметить неправомерность характеристики степени окисленности волокна по одной какой-либо величине, именно по совокупности содержания кислорода и водорода, по значению pH, способному оценить степень подготовленности волокна после термостабилизации.

На примере термостабилизации жгута Олилон (12 сложений) из ПАН-нити (см. таблицу) видно, что при повышении температуры термостабилизации до 258°C, но при очень малой длительности выдержки (порядка секунд) волокно не успевает приобрести состав, характерный для нормально окисленного волокна, недостаточно содержание кислорода при высоком значении содержания водорода 3,40–4,04%, высокое значение pH указывает на отсутствие образования на поверхности функциональных кислородсодержащих групп. Следующие четыре образца волокон промышленных партий можно отнести к нормально окисленным волокнам, на что указывают элементный состав, значение pH, равное примерно 6. Вместе с тем волокно (см. таблицу пункт 4), полученное, казалось бы, в тех же условиях, что и предыдущие четыре образца (пункт 3), судя по содержанию

Содержание кислорода, водорода (%) и значение pH для ПАН-волокон промышленных и опытных партий

Образец	Режим термостаби- лизации		Кисло- род	Водо- род	рН
	$t, ^\circ C$	τ			
I. Волокно:					
	Опытная партия				
недоокисленное			12,9	3,75	7,5
нормально окисленное	-	-	15,5	2,07	6,3
нормально окисленное	235	5,5-6,0	14,0	2,00	5,9
переокисленное		-	17,0	1,03	5,2
2. Жгут Олилон из	245	6	9,2	3,90	8,8
ПАН-нити	250	7	8,8	4,04	8,9
	255	8	10,3	3,80	8,7
	258	9	11,5	3,40	8,8
	Промышленная партия				
3. Волокно					
То же	235	3	14,5	2,02	6,0
"	220	8	15,9	2,07	5,9
"	220	9	15,0	2,08	6,2
"	240	3	13,4	2,20	6,7
4. Волокно	210-230	6	17,1	1,19	5,7
То же	230	6	14,1	1,64	5,3
			17,0	1,03	5,2

П р и м е ч а н и е. Для жгута Олилон время термостабилизации дано в секундах, для волокна — в часах.

кислорода, водорода, по величине pH, скорее относится к перекисленным волокнам.

Оптимального окисления волокна можно достичь, варьируя режим термостабилизации: длительность обработки на промышленной линии ЛП-80, число проходов волокна через печи, температуру. Из рис. I видно, что изменение числа проходов от 3 до 16 приводит к возрастанию поглощенного кислорода до 14,2%, содержание водорода при этом уменьшается до 2%, значение pH изменяется от 7,3 до 6,5. Дальнейшее увеличение числа проходов до 18 не вносит изменений в эти характеристики. Температура термостабилизации и длительность выдержки находятся во взаимосвязи. Чем выше температура, тем за меньшее время достигается оптимальный состав волокна (рис. 2).

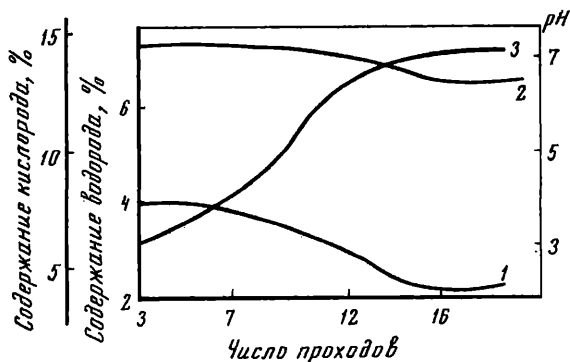


Рис.1. Влияние числа проходов при термостабилизации ПАН-жгута на состояние поверхности:

1 - водород; 2 - pH;
3 - кислород

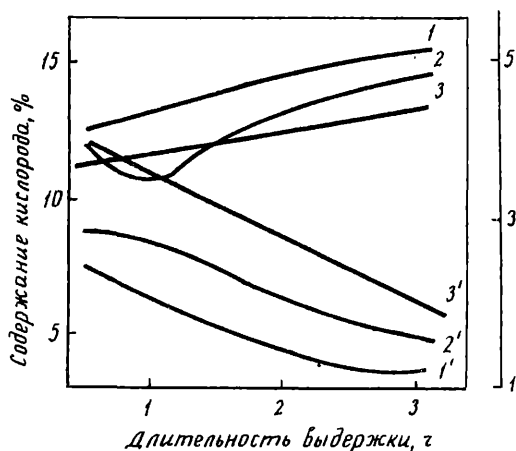


Рис.2. Влияние условий термостабилизации на элементный состав волокна:

1, 2, 3 - содержание кислорода;
1', 2', 3' - содержание водорода при
260, 250 и 240°C
соответственно

Сопоставление содержания кислорода и водорода во всех исследованных авторами термостабилизированных волокнах выявило интересную закономерность: концентрации кислорода и водорода связаны между собой линейной зависимостью, которая описывается уравнением $C_{H_2} = 5,28 - 0,218 C_{O_2}$ при коэффициенте линейной корреляции, равном 0,85. Уменьшение концентрации водорода в волокне в процессе термостабилизации объясняется не только относительным его уменьшением, вызванным присоединением кислорода. Это уменьшение водорода на порядок выше и связано, по мнению авторов, с процессом дегидрирования (рис.3).

Уменьшение концентрации водорода происходит довольно постепенно по мере повышения температуры в отличие от данных работы [2],

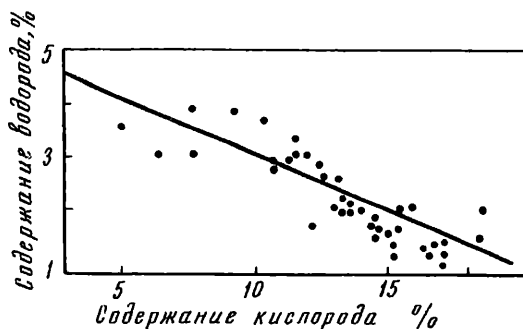


Рис.3. Соотношение кислорода и водорода в термостабилизированном волокне

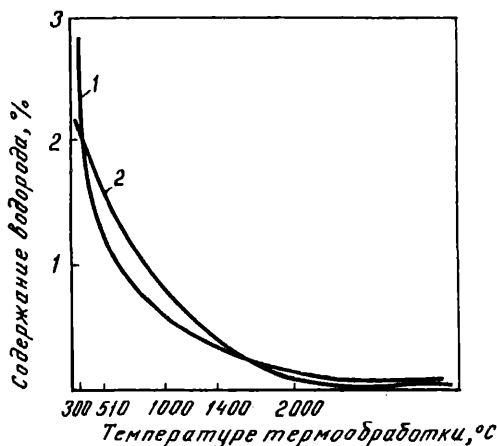


Рис.4. Изменение содержания водорода (1) и кислорода (2) в процессе карбонизации и графитации

в которой говорится о резком изменении содержания водорода при температуре 300°C (рис.4). Графитированное волокно содержит десятые доли процента кислорода и сотые доли процента водорода.

Таким образом, по содержанию кислорода и водорода можно оценить степень окисленности термостабилизированного волокна. Нормально окисленное волокно содержит 14–14,5% кислорода и 2–2,07% водорода, значение pH, характеризующее наличие карбоксильных групп на поверхности волокна, составляет 5,9–6,3.

В процессе карбонизации и графитации концентрация кислорода и водорода уменьшается соответственно от 14 и 2 в термостабилизированном волокне, до 0,03 и 0,002 в графитированном (см.рис.4).

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия. 1974. 376 с.
2. Углеродные волокна и углекомпози́ты/ Под ред. Э.Фитцера. М.: Мир. 1988. 336 с.
3. А.с. 1029044 СССР, МКИ G 01 № 7/16. Способ определения содержания кислорода в твердых материалах// Открытия. Изобретения. 1983. № 26. С.141.

УДК 661.66.7+541.13

А.В.Южанина, Т.Д.Фирсова, Л.А.Машкович, А.Ф.Кутейников

РАБОТОСПОСОБНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В последнее время интерес к углеродным материалам возрос применительно к источникам тока различных видов (аккумуляторы, элементы и др.) [1,2]. В данной работе изучена работоспособность углеродных тканей в условиях работы свинцово-кислотного аккумулятора на примера углеродной графитированной ткани ТГН-2М в исходном состоянии (УТ) и модифицированной пеком, полукоксом и пироуглеродом. Электроды представляли собой кусок ткани с видимой поверхностью 10 или 80 см². Стационарные поляризационные кривые снимали в 37%-м растворе серной кислоты в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. При каждой плотности тока электрод выдерживали в течение 3 мин. Потенциодинамическое циклирование электрода проводили в интервале потенциалов (-0,4) - 0В и (-0,4) - 2,5 В со скоростью развертки потенциала 40 мВ/с. Стационарные и циклические кривые снимали на воздухе. До и после циклирования снимали медленные кривые заряжения со скоростью наложения потенциалов 0,4 мВ/с в 1 н. растворе серной кислоты в интервале потенциалов 0-0,9 В в атмосфере аргона. Потенциалы приведены по отношению к нормальному водородному электроду.

Стационарные поляризационные кривые для различных углеродных тканей представлены на рис.1, из которого видно, что возрастание тока на УТ при анодной поляризации наблюдается при потенциале примерно 0,7 В. Введение модификаторов сдвигает начало

подъема тока до 1,4–1,5 В. Характер поляризационных кривых для модифицированных тканей практически одинаков (см. рис. I, кривые 2–4). Эти кривые имеют три линейных участка с наклонами 80, 200 и 400 мВ. Вероятно, первые два наклона отвечают различным скоростям окисления модифицированных тканей, а последний – соответствует выделению кислорода. Сравнение с исходной тканью по-

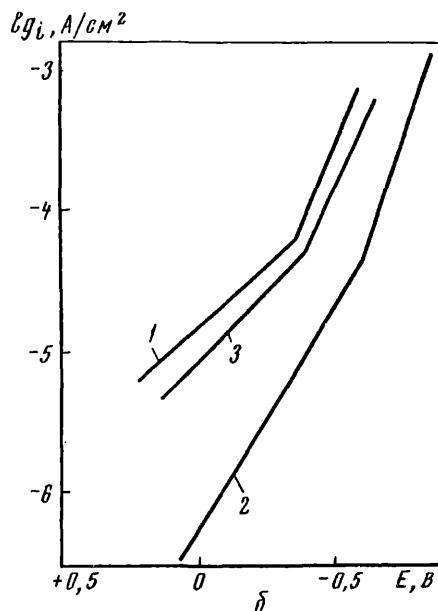
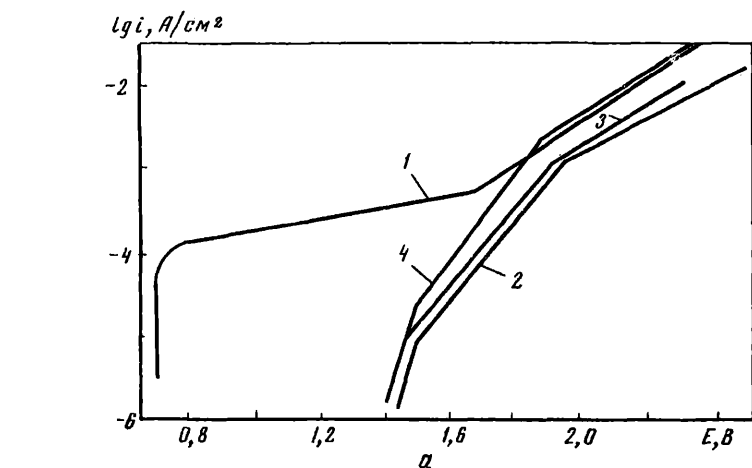


Рис. I. Стационарные поляризационные кривые, снятые в 37%-м растворе серной кислоты на воздухе:
а – в анодной области потенциалов; б – в катодной области потенциалов:
1 – УТ; 2 – УТ + пирроуглерод; 3 – УТ + пек; 4 – УТ + полуккок

казывает более высокую стойкость модифицированных тканей до потенциала примерно 1,8 В, при более высоких потенциалах выделение кислорода на всех тканях идет со скоростью, отличающейся не более чем в три раза, причем на исходной и модифицированной полукоксом тканях скорости практически одинаковы.

Для изучения стабильности углеродных тканей в условиях работы свинцового аккумулятора их подвергали длительному циклированию (50–100 циклов) в 37%-м растворе серной кислоты в анодной области в интервале потенциалов (–0,4)–(+2,5) В и в катодной – в интервале (–0,4)–0 В. На рис.2 представлены потенциодинамические кривые при циклировании в анодной области, соответствующие 1-му и 50-му циклам. Как видно из рис.2, электрохимическая обработка углеродных материалов в широких пределах изменения потенциала приводит к существенному изменению их свойств. Значения токов после 50-го цикла в несколько раз выше, чем после 1-го цикла. После анодного циклирования наблюдается значительное (в 400 раз) увеличение двойнослойной емкости тканей (табл.1).

Т а б л и ц а 1

Двойнослойная емкость (10^{-4} мкФ/см²) углеродных тканей в интервале потенциалов 0,55–0,75 В

Ткань	До циклирования	После циклирования	
		катодного	анодного
УТ	5,6	5,6	2150
УТ + пироуглерод	2,2	2,5	875
УТ + пек	8,4	12,5	3370

Большое увеличение емкости можно объяснить проникновением редокс-процессов в глубь образца.

Процессы, протекающие в катодной области потенциалов (0–0,4 В), представлены на рис. 1, б и 3. Как видно из рис.1, б, характер катодных кривых для всех исследованных материалов в основном идентичен: наблюдаются два участка с разными наклонами. В интервале плотностей тока 10^{-6} – 10^{-4} А/см² для исходной ткани и ткани, модифицированной пеком, наклон равен 500 мВ, а для ткани с пироуглеродом – 300 мВ. Выделение водорода (отрицательнее –0,35 В) на всех исследованных тканях идет практически с одинаковой скоростью: наклон поляризационных кривых составляет 150–200 мВ. Причем на ткани с пироуглеродом перенапряжение выделения водорода на 0,2 В выше, чем на исходной.

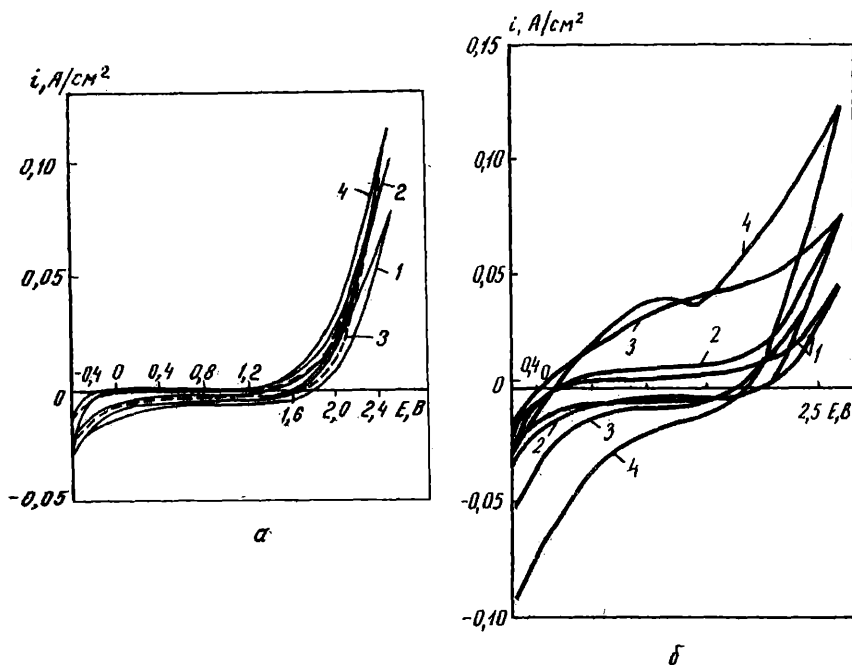


Рис.2. Потенциодинамические кривые в анодной области потенциалов, снятые в 37%-м растворе серной кислоты на воздухе для тканей:

а - первый цикл; б - пятидесятый цикл:

1 - УТ; 2 - УТ + пироуглерод; 3 - УТ + пек; 4 - УТ + полуккок

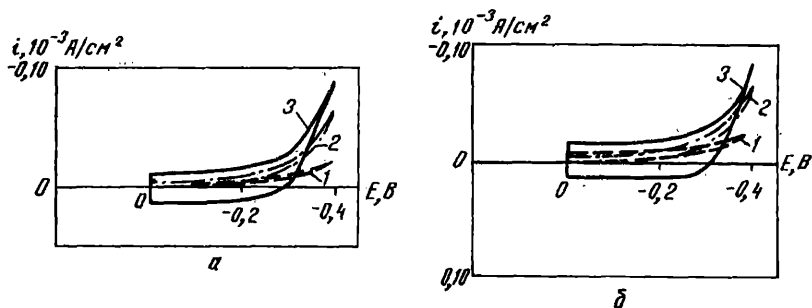


Рис.3. Потенциодинамические кривые в катодной области потенциалов, снятые в 37%-м растворе серной кислоты на воздухе для тканей:

а - первый цикл; б - пятидесятый цикл:

1 - УТ; 2 - УТ + пироуглерод; 3 - УТ + пек

При циклировании изменение свойств тканей не наблюдается (см.рис.3). Величина емкости тканей практически не изменяется или изменяется не более чем в 1,5 раза (см.табл.1).

Определяли механические характеристики токоотводов из углеродных тканей, а также проводили емкостные испытания лабораторных свинцовых аккумуляторов с отрицательным токоотводом из УТ. Определяли количество скручиваний и изгибов образца сечением $10 \times 1,5 \text{ мм}^2$ до разрушения. Представленные в табл.2 данные показывают, что механические характеристики токоотводов из УТ выше, чем из серийного свинцово-сурьмянистого сплава.

Т а б л и ц а 2

Механические характеристики токоотводов лабораторных стартерных аккумуляторов

Материал токоотвода	Количество скручиваний образца	Количество изгибов образца
Свинец + сурьма	3-5	8-10
УТ + полукокс	25-30	100-110
УТ + пек	5-10	40-60

Результаты емкостных испытаний лабораторных стартерных аккумуляторов показывают, что продолжительность длительных и стартерных разрядов для токоотводов из УТ, модифицированной полукоксом, практически такая же, как для серийного сплава (табл.3).

Полученные данные свидетельствуют о том, что углеродные материалы являются работоспособными в качестве отрицательного электрода свинцового аккумулятора. При этом для одной автомобильной аккумуляторной батареи типа 6 СТ-55 экономия свинца составит 1,2-1,5 кг. В качестве положительного электрода исследованные модифицированные углеродные ткани можно использовать при потенциалах не выше 1,5 В.

Т а б л и ц а 3

Результаты емкостных испытаний лабораторных
стартерных аккумуляторов

Материал токоотвода	Продолжительность разряда	
	длительного	стартерного
Свинец + сурьма	2 ч 20 мин	4 мин 34 с
УТ + полукокс	2 ч 15 мин	3 мин 59 с
УТ + пек	1 ч 38 мин	1 мин 47 с

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Бурмистров О.А., Дызлов Н.Ю.// Электрохимия. 1987. Т.23. С.1249-1251.
2. Филиппова И.Л., Дызлов Н.Ю., Панков В.С. Прикладная химия. 1987. Т.10. С.1721-1723.

Ситников С.А., Шепилов И.П. Взаимосвязь давления прессования и плотности при формировании углеродсодержащих пресс-масс// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. - С. 3.

Рассмотрена модель, в которой работа прессования затрачивается на изменение объемного модуля упругости и упругого последствия формируемой углеродсодержащей пресс-массы. С помощью решения уравнений, описывающих предложенную модель, получена зависимость, характеризующая соотношение плотности и удельного давления прессования. Анализ этой зависимости позволяет сделать вывод, что на процесс уплотнения углеродсодержащей пресс-массы влияют два фактора: взаимодействие между связующим и наполнителем и упругое последствие пресс-порошка.

Ил.1. Список лит. - 5 назв.

УДК 665.521.9

Островский В.С., Синельников Л.З., Лукина Э.Ю., Рощина А.А. Изучение усадки нефтяного пиролизного кокса при термообработке// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 8.

Рассмотрено изменение объема нефтяного пиролизного кокса при прокатке и графитации. Выявлена взаимосвязь усадки кокса в разных температурных интервалах.

Ил.3. Список лит. - 2 назв.

УДК 661.66.25+662.8

Лутков А.И., Калинин Э.В. Особенности обжига углерод-углеродных изделий в обжиговых печах// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 14.

Показано, что использование тканевых экранов при проведении карбонизации тонкостенных углепластиковых изделий позволяет

увеличить загрузку электрической печи, уменьшить трудоемкость сборки-разборки, снизить вероятность механических повреждений, не ухудшая физико-механических характеристик карбонизованных и пироуплотненных изделий.

Ил. 1. Табл. 2. Список лит. - назв.

УДК 661.66 + 662.74

Трусов Б.К., Семеренкова Л.А., Филимонов В.А.// Размалываемость коксов, используемых для производства углеродных материалов// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 16.

Описаны конструкция прибора и метод для определения размалываемости материалов, основанные на их ударном разрушении.

Определены коэффициенты размалываемости пекового, литейного, нефтяного (прокаленного и непрокаленного) коксов.

УДК 661.66.25

Кулаков В.В., Орлов А.Ю., Пономарева Е.Н. Влияние углеродных наполнителей на термодеструкцию каменноугольного пека при температурах начала газовыделения// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 19.

Исследовано влияние порошкообразных и волокнистых углеродных наполнителей на термодеструкцию среднетемпературного каменноугольного пека в интервале 200–250°C. Показано, что выход летучих компонентов в присутствии наполнителей возрастает. Предложено использовать величину относительного приращения выхода летучих под действием наполнителя при изотермической выдержке пековолокнистой композиции в качестве характеристики поверхностных свойств наполнителя и критерия степени его взаимодействия с пеком в области температур начала газовыделения.

Ил. 1. Список лит. - 2 назв.

Кожуева Е.Н., Бейлина Н.Ю., Шипков Н.Н. Возможность применения пеков для пропитки материалов, предназначенных для реакторной техники//Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 23.

Изучены состав и свойства опытных низкопиролизных каменно-угольных и нефтяных пеков. Приведены результаты их испытания при пропитке среднезернистых углеродных конструкционных материалов и композитов. Установлены закономерности изменения состава опытных пеков в процессе пропитки, позволяющие оценить их проникающую способность в поры материала и выход дополнительного коксового остатка при термообработке. Показана возможность использования и замены каменноугольного пека марки А как пропиточного опытными низкопиролизными каменноугольным и нефтяным пеками.

Табл. 2. Список лит. - назв.

УДК 661.66.2: 661.66.5

Гланц Б.А., Звягин Ю.В., Харламов С.И. Расчетный анализ процессов пироуплотнения// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 28.

Разработаны физико-математическая модель и методика расчета процесса диффузионного уплотнения пиролитическим углеродом пористых углеродных каркасов. В качестве исходных данных используются температура, давление и расход углеродсодержащего газа в реакторе, а также эффективный коэффициент проницаемости и удельная поверхность уплотняемого каркаса. Результаты сопоставления экспериментальных данных с расчетными позволяют применять методику для расчета процессов в реальных реакторах.

Ил.: 3. Список лит. - 4 назв.

УДК 536.5 + 66.046 + 546.26

Котосонов А.С., Волга В.И., Платова М.А. Метод исследования температурных полей в промышленных графитовых печах с использо-

ванием диамагнитных углеродных термоиндикаторов// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 34.

Рассмотрено использование диамагнитных углеродных термоиндикаторов для исследования температурных полей в промышленных печах.

В качестве материала термоиндикаторов выбран стеклоглерод, удельная диамагнитная восприимчивость которого монотонно зависит от температуры обработки, приведена соответствующая калибровочная зависимость в широком диапазоне температур (900–3000°C). Результаты исследования показали эффективность применения метода для анализа и контроля технологических процессов изготовления углеродных материалов и для аттестации промышленных печей.

Ил. 1. Библиогр. список: 2 назв.

УДК 661.6 + 621.9

Кацай М.Я., Першин В.В., Шипков Н.Н., Дымов Б.К., Шуленин Б.М. Синтез и свойства прочных монокристаллических алмазов// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 37.

Изучено влияние степени упорядоченности структуры углеродных материалов на кристаллизацию монокристаллических алмазов. Выявлены закономерности алмазообразования при возрастании степени совершенства углеродного материала от стеклоглерода до квазимонокристалла графита. Изучены прочностные свойства синтезированных монокристаллов алмаза.

УДК 661.66.3 + 536.21

Лутков А.И., Михайлов В.Н., Хижняк П.Е. Контактное термосопротивление углеродных засыпок// Композиционные углеродные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 39.

Описан метод расчета контактного термосопротивления углеродных засыпок. Метод основан на экспериментальном определении полного контактного термосопротивления углеродной засыпки в двух различных межконтактных средах с последующим расчетом их термосопротивлений и термосопротивления зоны фактического контакта.

УДК 661.66.2: 546.3.

Авдеенко М.А., Доржиев М.Н., Перевезенцев В.П., Огнева М.Ф. Некоторые закономерности газотермической очистки графита// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 41.

Изложены результаты исследования влияния различных факторов технологического процесса графитации на качество атомного графита. Показано, что наибольшее влияние оказывают количество хлора при очистке графита, а также влажность исходных пакетировочных материалов. Не оказывают существенного влияния температура начала подачи хлора и скорость его подачи. На основе полученных зависимостей можно вести отработку технологии графитации атомного графита.

Ил. 1. Библиогр. список: 6 назв.

667 + 661.66

Костиков В.И., Новожилова Е.А., Козырева Л.П., Дружинина Т.И. Разработка технологии жаростойких покрытий на малопористых графитах// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 47.

Разработана технология нанесения покрытий из сплавов тугоплавких металлов: 81,8% Hf - 18,2% Nb и 77,5% Nb - 22,5% Mo на малопористый графит марок МПГ-6 и В-1. Паста для обмазки содержит порошки сплавов и кремния и водный раствор натрия карбоксиметилцеллюлозы. Изучены структура и фазовый состав разработанных покрытий.

Ил. 2. Список лит. - 4 назв.

Котосонов А.С., Левинтович И.Я., Волга В.И., Логачева Е.В. ТермоЭДС и особенности микроструктуры углерод-углеродных композитов// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 50.

Показано, что у композитов с различными схемами армирования термоЭДС не зависит от направления градиента температур относительно осей армирования. Предложены методы оценки термоЭДС матрицы композитов с простейшими типами армирования, позволяющими с помощью измерения термоЭДС и удельной электропроводности композитов и составляющих их армирующих волокон судить о микроструктуре углерода матрицы. С помощью предложенного подхода исследована взаимосвязь термоЭДС с особенностями структуры двух типов композитов. Установлено, что термоЭДС двухосно-армированных композитов на основе углеродного волокна ВМН-4 и фенолформальдегидной смолы определяется в основном вкладом углеродного волокна, что дает возможность оценивать микроструктуру волокна непосредственно из измерений термоЭДС композитов.

Изучено влияние волокнистого наполнителя с пироуглеродным покрытием и без покрытия на микроструктуру матрицы, полученной из пека, в одноосно-армированных композитах на основе углеродного волокна ВМН-4 после различного числа циклов (от одного до пяти) "пропитка лаком, карбонизация при изостатическом давлении 60 МПа и термообработка при 2100°C".

Ил. 4. Табл. 1. Список лит. - 15 назв.

УДК 661.66.3

Виргильев Ю.С., Куроленьки Е.И. Структурная организация углеродных материалов// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 60.

Описано строение углеродных конструкционных материалов на разных структурных уровнях: электронном, кристаллическом, надмолекулярном, микро- и макроскопическом. Рассмотрен вклад этих уровней в свойства материалов.

Ил. 6. Список лит. - 20 назв.

Лукина Э.Ю., Фокин С.И., Загайнова Г.В., Кулаков В.В. Исследование теплового расширения композитов типа Термар// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 72.

Показано, что композиты типа Термар имеют существенную анизотропию ТКЛР, которая повышается при использовании в качестве наполнителя волокна и снижается при применении ткани. Выявлены закономерности изменения ТКЛР этих композитов параллельно и перпендикулярно плоскости армирования в зависимости от соотношения компонентов в наполнителе. Установлено, что в перпендикулярном направлении ТКЛР исследованных материалов зависят от их плотности, что является следствием влияния межслоевой дефектности матрицы.

Ил. 3.

Ситников С.А., Кулифеев А.В., Машкович Л.А., Мельников В.С. Влияние содержания фазы твердого раствора углерода в кремнии на прочность силицированного материала// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 76.

Исследовано влияние содержания карбидной фазы на прочность силицированного материала. Установлено, что для получения прочности на изгиб необходимо изготовить материал с максимально высоким содержанием фазы твердого раствора углерода в кремнии.

Ил. 1. Список лит. - 2 назв.

Кокушкин Б.Я., Багман А.С., Кравецкий Г.А., Костиков В.И., Шуршаков А.Н. Особенности распределения металлов в структуре углерода после его пропитки многокомпонентными кремнийсодержащими расплавами// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 79.

Методом микрорентгеноспектрального анализа показано распределение основных компонентов и примесей (железа, алюминия, кальция) в структуре графита ПРОГ-2400 в результате его пропиток расплавами на основе кремния и с добавками гафния и тантала. Показано, что окислительная стойкость графита, пропитанного расплавами $Si-Hf$, $Si-Hf-Ta$, а также $Hf-Ta$ -сплав Вуда, повышается на порядок по сравнению с обычно силицированным графитом.

Ил. 4. Список лит.-6 назв.

УДК 669.018.95

Килин В.С., Дергунова В.С., Москаленко А.Г., Иванов Ю.Д. Демпфирующие свойства композиционного материала алюминий - углерод// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 83.

Исследовали КМ на основе сплава алюминия, армированного углеволокнистым наполнителем, полученные по различным вариантам технологии. В качестве основного метода оценки демпфирующей способности КМ выбрали метод низкочастотных свободных крутильных колебаний.

Образцы, полученные методом вакуумной пропитки под давлением, обладают демпфирующей способностью в интервале деформаций 10^{-4} - $2 \cdot 10^{-3}$ в пределах 1-5%, образцы, полученные методом горячей вакуумной прокатки шликерных полуфабрикатов, характеризуются более высоким уровнем демпфирующих свойств, при деформации 10^{-4} они составляют 5-6%, увеличиваясь до 30-50% при деформации $2 \cdot 10^{-3}$.

Полученные результаты дают новые знания о процессах рассеяния энергии в КМ под влиянием температурных и силовых воздействий.

Ил. 2. Список лит. - 4 назв.

УДК. 621.039.532.21

Виргильев Ю.С., Куроленкин Е.И. Углеродные конструкционные материалы для дивертеров термоядерных реакторов// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 87.

Рассмотрена радиационная стойкость при нейтронном облучении отечественных графитов УПВ-ІТ, УПВ-І, В2-І, СТ-М и МПГ-6, отличающихся высокой теплопроводностью. Показано, что графиты УПВ-ІТ, УПВ-І и В2-І по теплопроводности и радиационной стойкости могут рассматриваться в качестве кандидатов для дивертерных устройств физической модели термоядерного реактора.

Ил. 2. Табл. І. Список лит. - 15 назв.

УДК 667:546.27:669.782

Аникин Л.Т., Артемьева С.П., Кравецкий Г.А., Кузина О.А., Лебедев Ю.Н. Исследование влияния добавки бора на структурные и прочностные свойства клеевой композиции смолы СФ-294 + кремниевый наполнитель при температурах 250-2000°C. // Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 92.

С помощью металлографического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов и высокотемпературных механических испытаний исследовано влияние добавок бора на механизм формирования прочности клеевого соединения и влияния на нее температуры нагрева.

Установлено, что добавка бора способствует увеличению прочности клеевой композиции на основе смолы СФ-294 + кремниевый наполнитель как при низких, так и при высоких температурах. При низких температурах повышение прочности связано, вероятно, с образованием карборановых соединений, а при высоких температурах с образованием жаропрочных и жаростойких тройных соединений.

Ил. 3. Табл. 2. Список лит. - 2 назв.

УДК 677 + 661.66

Каверов А.Т., Бодров И.М., Лунева Т.Н., Розанова Е.Е., Аберяхимов Х.М. Поверхностная обработка углеродных волокон // Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 100.

Описан выбор состава электролита для окислительной обработки поверхности углеродных волокон с целью повышения прочности на сдвиг волокна в пластике, изготовленном на их основе. Установлено, что из исследованных электролитов наилучшие результаты получены при использовании электролита на основе сульфата аммония. При обработке волокна типа ВМН-РК в этом электролите прочность на сдвиг волокна в пластике увеличилась в 2,0-2,4 раза по сравнению с необработанным волокном. Исследования проводили как в статическом, так и в динамическом режиме на специально разработанной установке УПО-1.

Ил. 2. Табл.3.

УДК 661.66:661.66.7

Еременко Г.О., Даричев М.Н., Лейпунский И.О., Павлова А.И., Трапезников Д.А. Влияние состояния поверхности углеродного волокна марки ВПР-19С на ее смачиваемость пеком// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 105.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии изучена поверхность волокна марки ВПР-19С в исходном состоянии и после термовакуумной и термической очистки. Показано, что газовыделение CO_2 при температуре примерно 580°C является характеристикой степени окисления поверхности волокна. Термовакуумная очистка поверхности приводит к улучшению ее смачиваемости расплавом среднетемпературного каменноугольного пека при температуре примерно 170°C .

Ил. 3. Список лит. - 3 назв.

УДК 661.66.25

Кулаков В.В., Кенигфест А.М., Жак И.В., Ким С.Х., Сизикова Е.Н., Павлова А.И. Влияние температуры пропитки ткани на фрикционные характеристики материала Термар-ТД// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 111.

Изучены структура и свойства материала Термар-ТД на основе ткани ТН-2М, пропитанной пеком при 120-200°C. Повышение температуры не влияет на плотность и общую пористость, а также на некоторые другие физические свойства, но вызывает увеличение износа при фрикционных испытаниях. Минимальный износ достигается в случае, если ткань не подвергают предварительной пропитке. Увеличение износа при повышенных температурах пропитки связано с образованием крупных пор, обусловленным изменением состава пека вследствие его окисления.

Ил. 2. Табл. 2.

УДК 620.1 + 661.66

Казбеков А.М., Котосонова В.Я., Декалов А.Л. Использование ИК-термографии для неразрушающего контроля изделий из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ)// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 115.

Предложен метод неразрушающего теплового контроля изделий из УУКМ, позволяющий идентифицировать структурные неоднородности материала бесконтактным способом с высокой степенью достоверности. Описывается алгоритм предлагаемого анализа тепловых полей. Чувствительность метода подтверждается на экспериментальном материале.

Ил.2. Список лит. - 2 назв.

УДК 661.66.5:534

Ляховицкий М.М., Котосонова В.Я. Применение акустических волн для оценки качества углеродных композиционных материалов.// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 121.

Исследована возможность применения велосимметрии акустических волн Лэмба для неразрушающего контроля качества углеродных композиционных материалов.

В результате исследований предложен акустический метод неразрушающего контроля, позволяющий оценивать упругие свойства

и структурные неоднородности материала тонкостенных изделий.

Ил. 5. Список лит. - 4 назв.

УДК 661.66:541.13

Другов П.Н., Яковлев С.И., Кравецкий Г.А., Кутейников А.Ф.
Условия реализации микродугового электролиза на углеродных материалах// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 127.

Сформулированы основные условия реализации метода микродугового электролиза (МДЭ) на углеродных материалах: определены вещества, способные работать в качестве электролита, установлено влияние формы пропускаемого тока на образование защитных оксидных покрытий на углеродных материалах, а также указан путь снижения энергоемкости метода.

Метод МДЭ позволяет получать равномерные, газонепроницаемые защитные оксидные покрытия на крупногабаритных изделиях сложной конфигурации, выполненных из углеродных материалов.

Ил.2. Список ли. - 3 назв.

УДК 661.66.7: 666.66.2

Машкович Л.А., Фришберг А.М., Стрелков А.А., Узбекова Т.Х., Кулакова Н.А., Каверов А.Т. Изменение элементного состава полиакрилонитриловых волокон в процессе термостабилизации, карбонизации и графитации// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 132.

Исследовано содержание кислорода, водорода, поверхностных групп в ПАН-волокнах промышленных и опытных партий на стадиях термостабилизации, карбонизации и графитации.

Показано, что по содержанию кислорода и водорода можно оценить степень окисленности волокна. Выявлена линейная зависимость между содержанием водорода и кислорода в термостабилизированных волокнах, которая описывается $CH_2=5,28-0,218 CO_2$ при коэффициенте линейной корреляции, равном 0,85. Это позволяет говорить о том, что на процесс дегидрирования оказывает влияние

количество поглощенного кислорода.

Ил. 4. Табл. I. Список лит. - 3 назв.

УДК 661.66.7 + 541.13

Ожанина А.В., Фирсова Т.Д., Машкович Л.А., Кутейников А.Ф. Работоспособность углеродных волокнистых материалов в условиях поляризации// Композиционные материалы на основе углерода. М.: ЦНИИ-цветмет экономики и информации. 1991. С. 137.

Изучена стабильность углеродных тканей в условиях работы свинцового аккумулятора. Сняты поляризационные и циклические кривые в 37%-м растворе серной кислоты. Показано, что модифицированные углеродные ткани являются работоспособными в качестве отрицательного электрода свинцового аккумулятора. В качестве положительного электрода исследованные углеродные ткани можно использовать при потенциалах не выше 1,5 В.

Ил. 3. Табл. 3. Список лит. - 2 назв.

	Стр.
Введение	3
СЫРЬЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .	3
Ситников С.А., Шепилов И.П. Взаимосвязь давления прессования и плотности при формировании углеродсо- держащих пресс-масс	3
Островский В.С., Синельников Л.З., Лукина Э.Ю., Рощина А.А. Изучение усадки нефтяного пиролизного кокса при термообработке	8
Лутков А.И., Калинин Э.В. Особенности обжига углерод-углеродных изделий в электрических печах	14
Трусов Б.К., Семеренкова Л.А., Филимонов В.А. Размалываемость коксов, используемых для произ- водства углеродных материалов	16
Кулаков В.В., Орлов А.Ю., Пономарева Е.Н. Влияние углеродных наполнителей на термодеструкцию каменноугольного пека при температурах начала газовыделения	19
Кожуева Е.Н., Бейлина Н.Ю., Шипков Н.Н. Возмож- ность применения пеков для пропитки материалов, предназначенных для реакторной техники	23
Гланц Б.А., Звягин Ю.В., Харламов С.М. Расчетный анализ процессов пироуплотнения.	28
Котосонов А.С., Волга В.И., Платова М.А. Метод исследования температурных полей в промышленных графитовых печах с использованием диамагнитных углеродных термоиндикаторов	34

Кацай М.А., Першин В.В., Шипков Н.Н., Дымов Б.К., Шуленин Б.М. Синтез и свойства прочных монокристал- лических алмазов .	37
Лутков А.И., Михайлов В.Н., Хижняк П.Е. Контактное термосопротивление углеродных засыпок .	39
Авдеевко М.А., Доржиев М.Н., Перевезенцев В.П., Огнева М.Ф. Некоторые закономерности газотермической очистки графита.	41 ✓
Костиков В.И., Новожилова Е.А., Козырева Л.П., Дружинина Т.И. Разработка технологии жаростойких покрытий на малопористых графитах.	47 ✓
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ	50
Котосонов А.С., Левинтович И.Я., Волга В.И., Логачева Е.В. Термоэды и особенности микроструктуры углерод-углеродных композитов	50
Виргильев Ю.С., Куроленин Е.И. Структурная организация углеродных материалов	60 ✓
Лукина Э.Ю., Фокин С.И., Загайнова Г.В., Кулаков В.В. Исследование теплового расширения композитов типа Термар	72
Ситников С.А., Кулифеев А.В., Машкович Л.А., Мельников В.С. Влияние содержания фазы твердого раствора углерода в кремнии на прочность силицированного материала	76
Кокушкин Б.Я., Бакман А.С., Кравецкий Г.А., Костиков В.И., Шуршаков А.Н. Особенности распределе- ния металлов в структуре углерода после его пропитки многокомпонентными кремнийсодержащими расплавами	79
Килин В.С., Дергунова В.С., Москаленко А.Г., Иванов Ю.Д. Демпфирующие свойства композиционного материала алюминий-углерод	83
Виргильев Ю.С., Куроленин Е.И. Углеродные конструкционные материалы для дивертеров термоядерных реакторов	87

Аникин Л.Т., Артемьева С.П., Кравецкий Г.А., Кузина О.А., Лебедев Ю.Н. Исследование влияния добавки бора на структурные и прочностные свойства клеевой композиции смолы СФ-294 + кремниевый наполнитель при температурах 250-2000°C	92
Каверов А.Т., Бодров И.М., Лунова Т.Н., Розанова Е.Е., Аберяхимов Х.М. Поверхностная обработка углеродных волокон	100
Еременко Г.О., Ларичев М.Н., Лейпунский И.О., Павлова А.И., Трапезников Д.А. Влияние состояния поверхности углеродного волокна марки ВПР-19С на ее смачиваемость паром	105
Кулаков В.В., Кенигфест А.М., Жак И.В., Ким С.Х., Сизикова Е.Н., Павлова А.И. Влияние температуры пропитки ткани на фрикционные характеристики мате- риала Термар-ТД	111
Казбеков А.И., Котосонова В.Я., Декалов А.Л. Использование ИК-термографии для неразрушающего контроля изделий из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ)	115
Ляховицкий М.М., Котосонова В.Я. Применение акустичес- ких волн для оценки качества углеродных композицион- ных материалов	121
Другов П.Н., Яковлев С.И., Кравецкий Г.А., Кутейников А.Ф. Условия реализации микродугового электролиза на углеродных материалах	127
Машкович Л.А., Фришберг А.М., Стрелков А.А., Узбекова Т.Х., Кулакова Н.А., Каверов А.Т. Изменение элементного состава полиакрилонитриловых волокон в процессе термостабилизации, карбонизации и графитации	132
Южанина А.В., Фирсова Т.Д., Машкович Л.А., Кутейников А.Ф. Работоспособность углеродных волокнистых материалов в условиях поляризации	137

Редакторы Л.А.Бучнева, О.С.Назарова, С.М.Олейникова, Е.Е.Верендеева
Технический редактор Н.С.Анашкина Корректор С.Н.Моргунова

Подписано в печать 24.12.90

Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная Объем 10 п.л. 9,3 усл.п.л. 9,5 уч.-изд.л.

Тираж 735 экз.

Изд.№ 4251

Заказ 8

Цена 3р.81к.

Ротапринт ЦНИИцветмет экономики и информации

101491, Москва, Новослободская, 26